

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 53.

1. *Ueber Lichtbrechung und Dichte verdünnter Lösungen; von W. Hallwachs.*

In einer früheren Abhandlung¹⁾ behandelte ich den optischen Theil einer Untersuchung, deren Hauptziel war, zu ermitteln, ob die z. B. aus dem electrischen Leitungsvermögen folgenden Constitutionsänderungen, welche beim Verdünnen wässriger Lösungen eintreten, auch auf die Lichtgeschwindigkeit in denselben einen directen Einfluss gewinnen. Zur Entscheidung dieser Frage ist ausser der Kenntniss der Brechungsdifferenzen, welche in jener Arbeit für eine Reihe von Lösungen bis zu erheblichen Verdünnungen mittelst des Interferentialrefractors ermittelt worden waren, auch diejenige der Dichteunterschiede der verdünnten Lösungen gegen Wasser erforderlich. Die letzteren sind inzwischen von F. Kohlrausch in Gemeinschaft mit mir ermittelt und veröffentlicht worden.²⁾ Mit Hülfe der beiden genannten Grössen lässt sich das Brechungsvermögen der im Wasser gelösten Substanzen berechnen, eine Grösse, deren Werth in erster, ziemlich weit gehender Annäherung von den Dichteänderungen unberührt bleibt, dagegen durch constitutive Aenderungen beeinflusst wird.

Für die moleculare Brechungsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel hatte sich in der früheren Arbeit eine in vielen Fällen bedeutende Zunahme mit der Verdünnung gezeigt. Im Folgenden soll untersucht werden, inwieweit diese Zunahme von dem Gang der Dichte bei wachsender Verdünnung bedingt wird. Es wird sich ergeben, dass sie sich nahezu vollständig

1) W. Hallwachs, Gött. Nachr. 1892. Nr. 9; Wied. Ann. 47. p. 380. 1892.

2) F. Kohlrausch und W. Hallwachs, Göttinger Nachr. 1893. p. 350; Wied. Ann. 50. 118. 1893. Eine eingehendere Darstellung vgl. in der folgenden Abhandlung dieses Heftes (Wied. Ann. 53. p. 14. 1894).

durch die Dichteänderungen erklärt: dass die letztern die obengenannten Constitutionsänderungen widerspiegeln, während das Brechungsvermögen von ihnen einen Einfluss von sicher deutbarer Grösse nicht erleidet.¹⁾

1. Berechnungsweise der Brechungsconstanten.

Die Formel für das Brechungsvermögen R der gelösten Substanz lautet, wenn wir zunächst die $(n-1)/d$ Formel ins Auge fassen:

$$(1) \quad R = \frac{n-1}{d} \frac{100}{p} - \frac{n_0-1}{d_0} \frac{100-p}{p},$$

wo

n und n_0 den Brechungsexponenten } der Lösung und
 d und d_0 die Dichte } des Wassers,
 p den Procentgehalt der Lösung bedeuten.

Diese Formel lässt den Einfluss der Fehler der Beobachtungsgrössen auf den Werth von R nicht einfach übersehen, sie verlangt ferner eine sehr genaue Ausrechnung der beiden Glieder, weil von deren Differenz das Resultat geliefert wird. Zur Berechnung von R ist ferner nur die scharfe Kenntniss der Differenzen $n-n_0$ und $d-d_0$ erforderlich, während für d_0 und n_0 , welche Grössen noch in den Werth von R eingehen, keine so weitgehenden Forderungen an die Genauigkeit gestellt werden müssen. Jene Differenzen aber sind es, welche eine sehr scharfe experimentelle Bestimmung zulassen: sie müssen daher direct in die Formel eingeführt werden.

Zu diesem Zweck werde der Ausdruck (1) auf gemeinsamen Nenner gebracht und dann

$$\Delta n = n - n_0 \quad \text{und} \quad \Delta d = d - d_0$$

eingeführt. Dabei ergibt sich:

$$R = 100 \left[\frac{\Delta n}{p d} + (n_0 - 1) \left(\frac{1}{100 d_0} - \frac{\Delta d}{p d d_0} \right) \right].$$

1) Für NaCl-Lösungen war dies Verhalten in einer früheren Arbeit (Wied. Ann. 50. p. 577. 1893), bereits für ein grösseres Intervall der Verdünnungen nachgewiesen. Auf p. 587 jener Arbeit ist Zeile 3 und 4 von oben statt 8; 192,2; und 2,3 zu setzen: 4; 96,1 und 2,7.

In dieser Gleichung werde $p d$ durch den Werth der Verdünnung v (Anzahl Liter auf ein Grammäquivalent A) ersetzt, für welche die Beziehung gilt

$$(2) \quad v = \frac{A}{10 p d}.$$

Es wird dann

$$(3) \quad R A = 1000 v \Delta n + (n_0 - 1) \varphi,$$

wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$(4) \quad \frac{A}{d_0} - 1000 v \frac{\Delta d}{d_0} = \varphi.$$

φ ist das sogenannte Molecularvolumen der gelösten Substanz. Da nämlich die ein Grammäquivalent der Substanz enthaltende Lösungsmenge

$$1000 v d \frac{100 - p}{100}$$

g Wasser enthält, so beträgt ihr Volumüberschuss über das Volum des darin enthaltenen, bei derselben Temperatur getrennt gedachten Wassers, das „Molecularvolumen“, in cm^3 :

$$\begin{aligned} \varphi &= 1000 v - \frac{1}{d_0} 1000 d v \frac{100 - p}{100} \\ &= 10 d p \frac{v}{d_0} - 1000 v \frac{\Delta d}{d_0}, \end{aligned}$$

woraus unter Benutzung von (2) die Formel (4) folgt.

Der Werth von $n_0 - 1$ ist so nahe gleich $\frac{1}{3}$ in den Fällen, auf welche sich diese Untersuchung erstreckt, dass nach der Formel gerechnet werden konnte:

$$(I) \quad R A = 1000 v \Delta n + \frac{1}{3} \varphi.$$

Die Ermittlung der Molecularrefraction gestaltet sich nach derselben sehr einfach, da die Werthe von $v \Delta n$ und φ aus den oben citirten Arbeiten für die untersuchten Lösungen zu entnehmen sind. Aus der bekannten Genauigkeit, mit welcher sie erhalten wurden, ergiebt sich diejenige von R an der Hand von Gleichung (I) sehr einfach. Da $\varphi/3$ in den beobachteten Fällen, so oft es gegen das erste Glied erheblichere Werthe hat, positiv ist, und falls es negativ wird, nur kleine Werthe besitzt, bleibt der procentische Fehler von R von derselben Grössenordnung, wie diejenigen der beiden Summanden.

Da mit wachsender Verdünnung $v \Delta n$, wie früher gezeigt, wächst, q dagegen abnimmt, so ergibt sich aus Formel I sofort, dass eine Compensation beider Aenderungen stattfinden muss. Wie weit diese geht, wird aus den unten folgenden Tabellen erhellen.

Soll von dem Ausdruck

$$\frac{1}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

für die Berechnung des Brechungsvermögens, welches dann R' heisse, Gebrauch gemacht werden, so führt man die Rechnung am einfachsten auf die Weise, dass man von dem Werth R ausgeht. R'/R ist gleich einer Constanten weniger einer Correction, deren Werth folgendermaassen zu berechnen ist.

Das Brechungsvermögen R' der gelösten Substanz ist:

$$(5) \quad R' = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \frac{100}{p} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \frac{1}{d_0} \frac{100 - p}{p}.$$

Behandelt man diese Gleichung in analoger Weise wie die Gleichung (1), so erhält man nach einer leichten, aber etwas umständlichen Rechnung:

$$AR = \frac{n_0 + 1}{n_0^2 + 2} \left[1000 v \Delta n^3 \frac{n + n_0}{(n_0 + 1)(n^2 + 2)} + \frac{q}{8} \right].$$

Wird hier $n = n_0 + \Delta n$ gesetzt und für n_0 in der Klammer sein Zahlenwerth, $\frac{4}{3}$, eingeführt, so lässt sich unter Vernachlässigung von Grössen höherer Ordnung daraus herleiten:

$$AR = \frac{n_0 + 1}{n_0^2 + 2} [AR - 0,09245 v \Delta n - 0,30029 v \Delta n^2 + 0,2120 v \Delta n^3].$$

Bei der Division durch Gleichung (3), entsteht daraus nach numerischer Auswerthung des Klammerfactors die Gleichung:

$$(II) \quad \frac{R'}{R} = 0,617645 - \frac{1000 v \Delta n}{AR} [0,057096 + 0,1855 \Delta n - 0,131 \Delta n^2]^1.$$

Falls Δn nicht gerade sehr gross ist, lassen sich die Klammterglieder leicht im Kopf ausrechnen, das letzte derselben braucht kaum berücksichtigt zu werden. Die Grössen $v \Delta n$ und AR müssen bei der Ermittlung von R sowieso berechnet werden, so dass mit Hülfe der Beziehung (II) die Auswerthung von R' neben R nur wenig Mühe macht, während sie im directen Anschluss an (5) recht zeitraubend ist.

1) Für einen Zuwachs von n_0 um 0,0001 geht der erste Summand um 0,000012 herab, der erste Klammersummand um 0,000017 herauf.

2. Ausführung der Berechnung des Brechungsvermögens.

Die Beobachtungen der molecularen Brechungsdivergenz $v \Delta n$ und der zur Ermittlung der Molecularvolumina φ erforderlichen Dichtedifferenzen waren unter Anwendung verschiedener Originallösungen und meist verschiedener Temperaturen ausgeführt worden. Die Verdünnungen beider Beobachtungsserien mussten nun auf einander bezogen und die zu den verschiedenen Lösungen gehörigen φ aus den Tabellen interpolirt, sowie von der Temperatur bei der Dichtebeobachtung auf die Temperatur bei der Bestimmung der Brechungsdivergenz reducirt werden.

Das erstere geschah im allgemeinen in der Weise, dass die Dichten der optischen Originallösungen auf die Temperatur der Dichtebeobachtungen reducirt wurden, wozu Ausdehnungscoefficienten von Marignac¹⁾, Gerlach²⁾ und solche eigener Bestimmung dienten. Aus den Tabellen, welche die Dichten und Moleculzahlen der Lösungen geben, liess sich dann für die optische Originallösung die Moleculzahl durch Interpolation, meist graphische, finden. Zur genaueren Ausführung derselben bei grösseren Intervallen dienten Dichtebeobachtungen von Marignac¹⁾, Gerlach²⁾, F. Kohlrausch³⁾ und Schütt⁴⁾, auch wurden in einigen Fällen direct aus der Originaldichtelösung mit Pipette und Messkolben Lösungen von nahezu dem Gehalt der optischen Originallösung hergestellt, ihre Dichte bestimmt und mit der der letzteren⁵⁾ verglichen.

Die gefundenen Moleculzahlen m (Grammäquivalente aufs Liter) sind in der folgenden Tabelle mit den von Hrn. Forch und mir früher bestimmten Dichten zusammengestellt. Sie haben gegen früher⁵⁾ kleine Aenderungen erhalten, weil die für zusammengehörige Dichten und Moleculzahlen damals vorhandenen Beobachtungsreihen in dem benutzten Intervall weniger genau waren. Alle Dichten sind auf 18° reducirt.

1) Marignac, Arch. de Gen. 39. p. 283. 1870.

2) Gerlach, Spec. Gewichte etc. Freiberg 1859 und Fresenius, Ztschr. Jahrg. 8. p. 245.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 333. 1876.

4) Schütt, Ztschr. f. physikal. Chemie 5. p. 349. 1890.

5) Hallwachs, Wied. Ann. 47. p. 387. 1892.

Substanz	$s \frac{18^\circ}{4^\circ}$	m_{18°	Beobachter
NaCl	1,03920	1,002	Hallwachs
MgSO ⁴	1,02855	0,500	
ZnSO ⁴	1,01483	0,198	
CuSO ⁴	1,01818	0,245	Foreh
Na ² CO ³	1,02205	0,480	
HCl	1,01628	0,991	Hallwachs
H ² SO ⁴	1,0300	0,986	
C ² H ⁴ O ³	1,03213	1,001	Foreh
C ² H ⁴ O ³ Zucker	Gehalt durch	Titrieren 0,920 Abwägen 0,1249	Hallwachs

Gegen die frühere Tabelle ergibt die vorstehende, ausser den erwähnten kleinen Aenderungen, für ZnSO⁴ 6 Proc. und für Weinsäure 7 Proc. andere Molecülzahlen, was sich für ZnSO⁴ aus früheren Rechenfehlern erklärt. Bei Weinsäure entstanden Zweifel über die Richtigkeit der Titrirung, weshalb das specifische Gewicht der noch vorhandenen optischen Ausgangslösung, aus welcher die titrirte durch vierfache Verdünnung hervorgegangen war, bestimmt und daraus die Molecülzahl ermittelt wurde.

Die übrigen Molecülzahlen der Tabelle zeigen nur Aenderungen, wie sie durch die bessere Kenntniss der zugehörigen Dichten bedingt sind.

Um die zu den verschiedenen Lösungen gehörigen q zu finden, gelangten Curven zur Anwendung, welche die Werthe $m^{1/2}$ zu Abscissen, die q zu Ordinaten hatten. Die daraus zu den benutzten m entnommenen Molecularvolumina waren dann noch auf die Temperatur der optischen Beobachtung zu reduciren. Dies geschah nach der Formel:

$$(III) \quad \frac{\delta q}{q} = \left[\frac{1000 \alpha (\alpha - \alpha_0)}{q} + \alpha_0 \right] \delta t,$$

wo α und α_0 die Ausdehnungscoefficienten von Lösung und Wasser, t die Temperatur bedeuten.

Aus Formel 4. folgt nämlich:

$$\delta q = - \frac{\delta d_0}{d_0} q - \frac{1000}{d_0} [\delta(vd) - \delta(vd_0)];$$

nun ist:

$$- \frac{\delta d_0}{d_0} = \alpha_0 \delta t; \quad \delta(vd) = 0; \quad \delta(vd_0) = vd_0(\alpha - \alpha_0) \delta t.$$

Das Einsetzen dieser Werthe in die vorhergehende Formel liefert die Beziehung (III).

Zur Ausführung der Temperaturreduction ist also die Kenntniss von $\nu(\alpha - \alpha_0)$ erforderlich. Der erste Faktor wächst, der zweite vermindert sich mit wachsender Verdünnung. Um für das Product, welches mit zunehmender Verdünnung wächst, für sehr verdünnte Lösungen brauchbare Werthe zu erhalten, wären eine Reihe besonderer, ziemlich zeitraubender Bestimmungen der Wärmeausdehnung erforderlich gewesen. Es erschien einfacher in den Fällen, wo die Correction einen erheblichen Betrag bekommen hätte, die Dichtebestimmungen für die Temperatur der optischen Beobachtungen auszuführen bez. zu wiederholen. Dies geschah für NaCl , MgSO_4 , H_2SO_4 , ZnSO_4 und Na_2CO_3 . Dabei wurden die beobachteten Verdünnungen möglichst denen der optischen Versuche angepasst. Die erhaltenen Werthe sind in der folgenden Abhandlung mitgetheilt.¹⁾

8. Resultate.

a) Genauigkeit.

Um aus den unten mitgetheilten Werthen für R und R' Folgerungen ziehen zu können, ist es erforderlich eine Uebersicht über die Genauigkeit derselben zu geben. Der mittlere Fehler bei den optischen Beobachtungen betrug etwa 0,1 Streifenbreite²⁾ (bei der grössten Verdünnung etwas mehr); woraus sich an der Hand der unten folgenden Tabelle die Fehler von $\nu \Delta n$, des einen Summanden von R (s. Formel I) ergeben. Bei den Dichtebestimmungen ist für die Differenz der Gewichte in Lösung und in Wasser ein mittlerer Fehler von 0,1 bis 0,2 mg anzunehmen; aus den ermittelten Dichtetabellen gehen daraus die Fehler von Δd und dann an der Hand von 5. diejenigen der φ hervor.

Der mittlere Gesamtfehler des Brechungsvermögens variirt mit der Substanz und ausserdem bei jeder mit der Verdünnung. Für die zweitverdünnteste Lösung beträgt der-

1) F. Kohlrausch u. W. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 14. 1894. Abschnitt 7.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. 47. p. 390. 1892.

selbe in Procenten: bei Essigsäure 0,1; Weinsäure 0,16; Zucker 0,35; Schwefelsäure 0,4; Soda 0,45; Salzsäure 0,5; Kochsalz, Bittersalz und Zinkvitriol 0,6. Für die verdünntesten Lösungen würden bei Annahme gleicher Genauigkeit der optischen Beobachtungen die doppelten Fehlerbeträge folgen. Da die Genauigkeit, wie früher¹⁾ bemerkt, etwas geringer ist, werden die Fehler etwas grösser; die betreffenden Werthe sind wie früher in Klammern gesetzt.

Bei den Dichtebeobachtungen der Sodalösungen zeigte sich bei der ersten Reihe der aus Wachs und Colophonium bestehende Rührerüberzug angegriffen, eine zweite Beobachtungsreihe, mit einem Platinrührer, gab aber auch keine sehr zufriedenstellenden Werthe. Es ist wahrscheinlich, dass auch bei den optischen Beobachtungen analoge Fehlerquellen vorhanden waren, so dass die für diesen Körper berechneten R eine geringere Genauigkeit besitzen, als oben nur unter Berücksichtigung der direkten Beobachtungsfehler der optischen und Dichtebestimmungen angegeben wurde.

b) Zusammenstellung der Resultate.

In der folgenden Uebersicht der Resultate bedeuten, wie seither schon:

v die Verdünnung (Liter, Grammäquivalent),

t die Temperatur,

φ , das „Molecularvolumen“ der gelösten Substanz bei der Temperatur t ,

Δn die Brechungsexponentendifferenz von Lösung und Wasser für Natriumlicht,

A das Aequivalentgewicht,

R und R' die Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{1}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ des gelösten Körpers,

α das Verhältniss des molecularen Leitungsvermögens der Lösung zu dem bei unendlicher Verdünnung.²⁾

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. 47. p. 390. 1892.

2) Nach F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 161. 1885, und für Essigsäure und Weinsäure nach W. Ostwald, Abh. d. sächs. Akademie. p. 95. 1889.

Essigsäure 15,8°; $A = 60,00$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{18^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
1,09	17,10	15,3°	17,02	4,48	21,45	0,3575	0,2165	0,00
2,18	17,07	15,2	16,98	4,45	21,48	0,3572	0,2164	0,01
4,36	17,06	15,1	16,97	4,47	21,44	0,3573	0,2164	0,01
26,18	17,01	16,2	16,95	4,52	21,47	0,3578	0,2167	0,02
52,4	16,99	16,4	16,94	4,52	21,46	0,3577	0,2166	0,03
104,7	16,97	16,4	16,93	4,52	21,45	0,3575	0,2165	0,04

Weinsäure 17,0°; $A = 75,01$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{17,5^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
1,999	13,80	16,6	13,77	8,68	22,45	0,2994	0,1782	0,04
3,998	13,70	16,7	13,68	8,77	22,45	0,2992	0,1781	0,06
7,995	13,63	16,7	13,60	8,82	22,42	0,299	0,178	0,09
48,02	13,34	17,5	13,34	9,22	22,56	0,3007	0,1787	0,20
96,04	13,12	17,3	13,11	9,34	22,45	0,2992	0,1777	0,27
(192,1)	12,81	17,3	12,80	9,52	22,32	(0,298)	(0,176)	0,36

Zucker 14,0°; $A = 342,1$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{17,4^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
16,0	69,89	14,0	69,67	49,3	119,0	0,348	0,2065	0
32,0	69,85	13,9	69,53	49,9	119,4	0,349	0,207	
384	69,8	14,0	69,7	49,7	119,4	0,349	0,2073	
769	69,8	14,2	69,7	50,3	120,0	0,351	0,208	
(1573)	69,5	14,1	69,4	(50,4)	(119,8)	(0,351)	(0,208)	

Schwefelsäure 13,1°; $A = 49,03$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{13,0^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
2,028	5,286	13,2	5,295	6,156	11,451	0,2336	0,1370	0,50
2,704	5,167	13,2	5,175	6,256	11,43	0,2332	0,1367	0,50
4,056	4,992	13,2	5,002	6,38	11,38	0,232	0,136	0,52
(8,112)	4,652	13,1	4,657	(6,85)	11,5	(0,235)	(0,137)	0,54
64,9	3,40	13,0	3,40	8,29	11,69	0,2385	0,1377	0,72
97,4	3,12	13,0	3,12	8,52	11,64	0,2375	0,1368	0,75
(194,9)	(2,78)	13,1	(2,79)	(8,67)	(11,5)	(0,234)	(0,134)	0,80

Salzsäure 13,2°; $A = 36,45$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{17,15^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
3,027	6,057	13,3	6,000	8,44	14,44	0,396	0,2313	0,86
6,054	6,000	13,2	5,943	8,50	14,44	0,396	0,231	0,90
72,71	5,92	13,1	5,89	8,61	14,49	0,398	0,2321	0,96
145,4	5,95	13,1	5,93	8,64	14,57	0,400	0,233	0,96
(291)	(5,97)	13,1	(5,95)	(8,4)	(14,4)	(0,395)	(0,231)	0,97

Chlornatrium¹⁾ 14,1°; $A = 58,51$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{14,0^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
0,3993	6,295	14,1	6,294	9,464	15,758	0,26982	0,15641	0,55
1,996	5,594	14,1	5,594	10,196	15,790	0,26987	0,15656	0,73
7,986	5,433	14,1	5,433	10,41	15,84	0,2708	0,1570	0,82
(31,94)	5,32	14,1	5,32	(10,6)	(15,9)	(0,273)	(0,158)	0,90
3,99	5,521	13,8	5,509	10,30	15,81	0,2702	0,1567	0,78
7,98	5,432	14,1	5,432	10,38	15,81	0,2702	0,1567	0,82
95,9	5,30	14,1	5,30	10,55	15,85	0,2709	0,1570	0,92
191,7	5,29	14,1	5,29	10,50	15,8	0,270	0,157	0,94
383	(5,3)	14,1	(5,3)	(10,7)	(16,0)	(0,273)	(0,159)	0,96

Bittersalz 14,1°; $A = 60,23$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{14,1^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
4,00	-0,23	13,9	-0,24	12,31	12,07	0,2004	0,1120	0,37
8,00	-0,46	13,8	-0,47	12,53	12,06	0,2002	0,1118	0,44
96,1	-0,98	14,5	-0,97	13,13	12,16	0,2019	0,1122	0,66
(192,2)	-1,14	14,1	-1,14	13,27	12,13	0,2014	0,1118	0,74
384	(-1,2)	14,2	(-1,2)	(13,5)	(12,3)	(0,204)	(0,114)	0,81

Zinkvitriol 13,6°; $A = 80,73$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{13,58^\circ}$	t	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
5,05	-0,62	13,5	14,17	13,55	0,1678	0,0936	0,35
10,10	-0,87	13,5	14,36	13,49	0,1671	0,0930	0,41
121,3	-1,54	13,6	15,10	13,56	0,1680	0,0931	0,66
242,6	-1,70	13,6	15,24	13,54	0,168	0,0928	0,74
(485)	(-2,0)	13,6	(15,1)	(13,1)	(0,163)	(0,090)	0,80

Kohlensaures Natrium 16,1°; $A = 53,06$.

v	$\frac{1}{2} \varphi_{16,00^\circ}$	t	$\frac{1}{2} \varphi_t$	$\frac{1000}{v \Delta n}$	RA	R	R'	α
2,32	-0,49	15,9	-0,50	11,78	11,28	0,2126	0,1184	0,40
4,64	-0,70	15,9	-0,71	12,05	11,34	0,2137	0,1189	0,47
9,28	-0,90	15,8	-0,91	12,17	11,26	0,2122	0,1179	0,52
55,7	-1,15	16,4	-1,13	12,49	11,36	0,2141	0,1188	0,67
(111,5)	(-1,1)	16,2	(-1,1)	12,53	(11,4)	(0,215)	(0,119)	0,71
(223)	(-1,0)	16,4	(-1,1)	12,68	(11,6)	(0,218)	(0,122)	0,76

Kupfervitriol 16,5°; $A = 79,73$.

$1000 v \Delta n$	14,56	14,77	15,03	15,64	15,65	392,0
v	4,08	8,16	16,32	98,0	196,0	15,63

c) Folgerungen.

Die vorstehenden Tabellen lassen erkennen, dass die früher beobachtete, in vielen Fällen beträchtliche Zunahme der molecularen Brechungsdifferenz mit wachsender Verdünnung durch das besondere Verhalten der Dichte verdünnter Lösungen voll-

1) Die ersten vier Beobachtungen sind mit dem Differentialrefractor gewonnen; vgl. Wied. Ann. 50. p. 585. 1893.

ständig erklärt wird. Das Brechungsvermögen bleibt soweit unverändert, als es für diese Grösse nur irgend gefordert werden kann. Die maximale Differenz von R' , dem bei Untersuchung constitutiver Einflüsse wohl den Vorzug verdienenden Ausdruck für das Brechungsvermögen¹⁾, welche überhaupt zwischen zwei Lösungen irgend eines der beobachteten Körper vorkommt, beträgt nur 1 Proc., die von R 2 Proc.

Die Versuchsreihen enthalten immer einige Beobachtungen bei geringeren Verdünnungen (kleiner Trog) und einige bei grösseren Verdünnungen (grosser Trog). Nimmt man bei jedem Körper für die ersteren und für die letzteren (mit Ausschluss der geklammerten Werthe von geringerer Genauigkeit) das Mittel der R' und der R , so bleiben die Differenzen der R' ausser bei Zucker und Salzsäure, wo sie $\frac{2}{3}$ bez. 0,6 Proc. erreichen unterhalb 0,5 Proc., die der R erreichen bei Schwefelsäure 2,2 Proc. und bleiben im übrigen unter 1 Proc.

Wir haben also das Resultat, dass die im Gange des electrischen Leitungsvermögens ihren deutlichsten Ausdruck findenden constitutiven Einflüsse (Dissociation) auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluss ausüben. Denn einerseits sind die beobachteten Aenderungen sehr klein, andererseits ist ja die Unveränderlichkeit des Brechungsvermögens auch sonst nur annäherungsweise vorhanden und zu erwarten.

Für CuSO_4 sind keine Dichtebestimmungen ausgeführt worden, die Analogie mit den entsprechenden Eigenschaften bei ZnSO_4 und MgSO_4 und der analoge Gang der Brechungsdifferenz bei diesen Körpern lassen es sehr wahrscheinlich erscheinen dass auch das Brechungsvermögen entsprechend verläuft.

Schwefelsäure zeigte von allen untersuchten Körpern den stärksten Gang der molecularen Brechungsdifferenz. Derselbe setzt sich, wenn man zu concentrirteren Lösungen übergeht, kräftig fort. Beobachtungen über zusammengehörige Werthepaare von Brechungsexponent und Dichte liegen für grössere Concentrationen von Hrn. Le Blanc²⁾ vor. Man erhält daraus folgende den oben gegebenen entsprechend angeordnete Tabelle:

1) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie p. 260.

2) M. Le Blanc, Zeitschr. für phys. Chem. 4. p. 557. 1889. Die 22 proc. Lösung ($v = 0,2$) ist in obiger Tabelle weggelassen, da ein Irr-

v	$\frac{1}{2} \varphi_{20}^{\circ}$	1000 $v \Delta n$	RA	R'	α	R' reduc.
0,0284	8,43	2,67	11,10	0,1358	0,01	0,1365
0,0355	7,64	3,56	11,20	0,1356	0,01	0,1363
0,0531	7,21	4,03	11,24	0,1358	0,05	0,1365
0,1080	6,59	4,71	11,30	0,1361	0,19	0,1368
0,456	5,98	5,41	11,40	0,137	0,48	0,138
0,996	5,84	5,54	11,38	0,137	0,48	0,138

In der letzten Columnne sind die Werthe von R' zugefügt, welche durch Reduction der Verdünnungen auf diejenige der Originallösung meiner Beobachtungen erhalten werden. Dadurch wird der directe Vergleich mit den p. 9 gegebenen Werthen ermöglicht.

Dieser Vergleich liefert das bemerkenswerthe Resultat, dass das Brechungsvermögen R' , während die moleculare Brechungsdifferenz $v \Delta n$ beim Uebergang von der Verdünnung 0,028 bis zu 100 von 0,00267 bis auf 0,00852, also auf mehr als das dreifache steigt, fast völlig constant bleibt, sich nur um weniger als 1 Proc. ändert. Diese Constanz wird wesentlich dadurch hervorgerufen, dass das Molecularvolumen in dem

thum in der Zahlenangabe stattgefunden haben muss, φ müsste zwischen 18,1 und 19,1 liegen, während die angegebenen Zahlen den Werth 20,8 liefern, der für eine Lösung von doppelter Concentration richtig wäre.¹⁾ Es würde interessant gewesen sein, auch die vorhandenen Beobachtungen an zwei concentrirteren HCl-Lösungen mit meinen Beobachtungen zu vergleichen. Indes liefern mir die angegebenen Zahlen für die verdünntere Lösung ein um 0,2 Proc. grösseres, statt ein um etwa 5 Proc. kleineres Molecularvolumen²⁾, sodass in den Zahlenangaben ein Irrthum stecken muss. Die Molecularrefraction ist mit den vorhandenen Zahlen richtig berechnet. Würde der Irrthum auf die Dichtebestimmungen fallen und auf beide gleich vertheilt, so müssten sie um etwa 1,6 Einheiten der dritten Decimale versehen sein. Für Na^2SO^4 hätte ich die Werthe R' gern berechnet, um die Differenz der Atomrefractionen von H und Na zu ermitteln. Es ergab sich indessen aus den angegebenen Zahlen für die zwei verdünnteren der drei beobachteten Lösungen ein 4–5 Proc. grösserer bez. 15 Proc. kleinerer Werth für RM , als der Verfasser angiebt. Auf ein analoges Verhalten stiess ich bei der concentrirtesten Lösung von essigsaurem Natrium. Von der doch einigermaassen zeitraubenden Durchrechnung weiterer Beobachtungen wurde daher einstweilen Abstand genommen. Eine Revision des Zahlenmaterials von Hrn. Le Blanc wäre wünschenswerth.

1) Vgl. folgende Abhandlung Tab. VIII.

nämlichen Intervall der Verdünnungen von 25,3 auf 9,4 herabgeht. Ein etwaiger Einfluss von Dissociation ist jedenfalls äusserst klein, er bleibt zum mindesten unterhalb der Grenze, welche er erreichen müsste, damit man angesichts der nur näherungsweise forderbaren Constanz des Brechungsvermögens einen sicheren Schluss machen könnte.

Hr. Le Blanc hat gefunden, dass die Atomrefraction des Wasserstoffes in Lösungen verschiedener Säuren stark zunimmt, wenn der Dissociationsgrad der $\frac{1}{2}$ normalen Lösung wächst. Andererseits ergeben meine Beobachtungen, dass sich das Brechungsvermögen R' bei den untersuchten Lösungen zwischen weiten Grenzen der Dissociation und bis in grosse Verdünnungen ($v = 100$ bis 250) hinein höchstens um 1 Proc. ändert, wie auch die Grösse α steigen mag. Es folgt daher, dass jene Unterschiede der H-Refraction auch bis in sehr grosse Verdünnungen hinein wesentlich constant bestehen bleiben müssten¹⁾: dann fiel aber der Grund weg, die Ursache derselben in Verschiedenheiten des Dissociationsgrades zu suchen.

Jugenheim a. d. Bergstrasse, Osterferien 1894.

1) Sollten sich diejenigen Substanzen des Hrn. Le Blanc, welche ich nicht untersucht habe, anders verhalten, wie die untersuchten, so wären sie hier auszunehmen.

2. Ueber die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen; von F. Kohlrausch und W. Hallwachs.

Unsere kurze Mittheilung der Resultate einer Dichtebestimmung sehr verdünnter Lösungen ist in den Annalen bereits abgedruckt worden.¹⁾ Der Weg, auf welchem diese Resultate erhalten wurden, ist aber noch anzugeben. Dies erscheint nöthig, weil unser Versuch, Dichtigkeiten bis auf etwa 1 Milliontel zu ermitteln, die früher angestrebten Genauigkeiten mindestens um das zehnfache übertreffen dürfte. Einige dabei innezuhaltende Vorsichtsmassregeln müssen erwähnt werden.

1. Ueber die genaue Dichtigkeitsbestimmung von Flüssigkeiten.

Um bei Lufttemperatur eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten auf ihre Dichtigkeit zu untersuchen empfiehlt sich bekanntlich die Verdrängungs- oder Auftriebsmethode durch Raschheit und Bequemlichkeit.

Auch bezüglich der Genauigkeit hat dieselbe unbestreitbar manche Vorzüge, die nicht immer anerkannt werden. Wenn man, wie wir, eine Fehlergrenze von 10^{-6} anstreben muss, so würde das Pyknometerverfahren mindestens sehr umständlich ausfallen. Man sieht ohne Erörterung, dass schon die Temperatur, welche auf wenige tausendstel Grad bekannt sein muss, Schwierigkeiten bereitet. Wegen des veränderlichen Auftriebes in der Luft (dessen Wegfall die Verdrängungsmethode so angenehm macht) müsste man Barometer, ja Hygrometer genau verfolgen. Endlich kann man leicht überschlagen, dass die äussere Glasoberfläche des Pyknometers eine bis auf etwa $\frac{1}{1000}$ mg/qcm constante Beschaffenheit haben müsste, was doch schwer verbürgt werden kann.

1) Göttinger Nachrichten, 1893. p. 350; Wied. Ann. 50. p. 118. 1893.

Alle diese Schwierigkeiten fallen bei dem Auftriebsverfahren, angewandt auf verdünnte Lösungen¹⁾, bei denen einzig eine so grosse Genauigkeit einen Zweck hat, fort.

Wir halten es deswegen für einen Irrthum, dem Pyknometer allgemein eine Ueberlegenheit gegenüber dem „Glaskörper“ zuzuerkennen²⁾; ausser natürlich, wenn man mit leicht verdampfenden Flüssigkeiten oder in anderer als Zimmertemperatur arbeiten muss.

Da, wie man sehen wird, eine Unsicherheit von $\pm 0,1$ mg unvermeidlich bleibt, so haben wir den Auftriebskörper 130 ccm gross genommen. $\pm 0,1$ mg entsprechen etwa $\pm 0,004^\circ$ bei Zimmertemperatur. In niedriger Temperatur, wo man die Wasserausdehnung durch diejenige des Glases compensiren kann, werden noch erheblich grössere Glaskörper von Nutzen sein können.

2. Der Aufhängefaden.

Bestehen bleibt, wie bei anderen Methoden, die Schwierigkeit, die zu bestimmende Flüssigkeitsmenge in genau definirter Weise abzugrenzen. Diese Schwierigkeit äussert sich hier in der Capillarität des Aufhängefadens und wird besonders empfindlich für Wasser, bei dem die grosse Capillarconstante zu der grossen Unsicherheit des Benetzungszustandes hinzukommt. Ein Aufhängedraht von $\frac{1}{20}$ mm Durchmesser trägt, vollkommen benetzt, etwa 1 mg Wasser und kann umgekehrt bei sehr schlechter Benetzung mehrere Zehntel mg Depression veranlassen. Bei Platin in Wasser sind in der That Beträge

1) Oder auch auf Temperatúrausdehnungen in kleinen Intervallen.

2) Ostwald, Physiko-chemische Messungen, p. 112. 1893. Bei der zweifellos grossen Verbreitung des Buches möchten wir noch die Meinung aussprechen, dass umgekehrt uns das verwerfende Urtheil (vgl. p. 107) über die von Physikern, Chemikern, Mineralogen so oft gebrauchten Pyknometer mit auf- oder eingeschliffenen Stöpseln viel zu weit zu gehen scheint. Ein elastisches Nachgeben des Halses ist durch eine sehr mässige Wanddicke praktisch vollständig zu vermeiden. Man kann sich leicht überzeugen, dass es Schliffe gibt, deren Abgrenzung auf ± 1 cbmm sicher ist, was für die meisten Zwecke genügt. Die durchbohrten Stöpsel haben durch die Art der Füllung und durch die Möglichkeit, vor dem Abschluss ein Thermometer einzuführen, doch auch ihre Vortheile, abgesehen davon, dass sie für eine einfache Untersuchung kleiner fester Körper unter Umständen schwer zu entbehren sind.

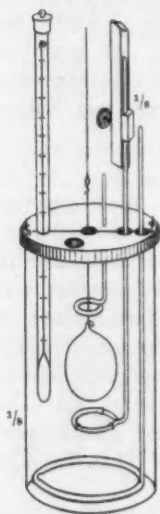
von der genannten Unsicherheit möglich, die sich bei der Unberechenbarkeit des Benetzungszustandes durch kein Mittel sicher eliminieren lassen.

Wollastondraht versagte uns wegen seiner Zerbrechlichkeit.

Der einzige Faden, den wir brauchbar fanden, war feiner, *glatter Cocon*, den man bereits einige Zeit benetzt hatte. Ein kleines Fäserchen aber an der Durchtrittsstelle durch die Oberfläche genügt, um die Genauigkeit zu beeinträchtigen. Auch ein schwimmendes Stäubchen, welches etwa dem sorgfältigen

Absuchen vor jeder Versuchsreihe entgangen war, wenn es sich an den Cocon begeben hatte, erzeugte grössere Schwankungen der Einstellung. Fehler konnten hieraus kaum entstehen, denn da wir die Wage im Schwingungszustande beobachteten, so machte die Störung sich alsbald durch eine stärkere Dämpfung bemerklich.

Dem feinen Faden konnte man nur eine geringe Belastung zumuten. Der Tauchkörper war deswegen so gewählt worden, dass sein Gewicht (133 g) bis auf 4 g durch den Auftrieb im Wasser compensirt wurde. Mit diesem Schwimmer liessen sich also nur die Dichtigkeiten bis etwa 1,03 bestimmen.



3. Die instrumentelle Anordnung.

Ueber die Anordnung sagt die Zeichnung das Nothwendige. Das grosse Becherglas fasst

$2\frac{1}{2}$ l. Durch Ausschnitte an den zusammenstossenden Hälften des lackirten Holzdeckels gehen lose hindurch: der Cocon, das Thermometer (von Götze mit Beckmann'scher Einrichtung, in $\frac{1}{100}$ Grad), der an einer verticalen Führung anklammbare untere Halter für den Glaskörper und der Rührer. Der Glasstiel des Rührers ist unten zu einem horizontalen Kreise gebogen, der einen mit Platindraht angebundenen Ring aus Glimmer trägt. Um Eindringen von Flüssigkeit zu vermeiden, war der Glimmer mit Wachscolophoniumkitt überzogen. Da eine Natriumcarbonatlösung den Kitt angriff, wurde später statt des Glimmers ein Platinring auf den Glasring gebunden.

Der an dem schwachen Cocon hängende Glaskörper musste vor dem Rühren jedesmal festgestellt werden. Dies geschah durch Hebung des unteren Halters, bis der Glaskörper an den oberen Halter anstiess. Der Glasstiel des letzteren wird durch einen Kork im Deckel gehalten. Nach dem Rühren senkt man sehr behutsam den unteren Halter wieder. Das sonst leicht eintretende Anklemmen des Glaskörpers an den Glasring war durch drei Stückchen angebundenen Platindrahts vermieden.

Das Thermometer, dessen Gefäss in der Höhe des Glaskörpers stand, wurde mit einem Fernrohr abgelesen, nachdem es kurz zuvor mit einem Holzstäbchen kräftig geklopft worden war. Ohne diese Massregel können Unsicherheiten der Einstellung von mehreren Tausendsteln eines Grades entstehen. Wenn die Flüssigkeitstemperatur von der des Zimmers (im Kellergeschoss nach Norden) abwich, so war das Gefäss mit Filz umhüllt.

Wenn, bei einzelnen Körpern, durch die Verdünnungswärme der eingebrachten Lösung die Temperatur geändert wurde, so brachte man dieselbe durch Berührung des Gefässes mit der Hand oder mit Eis auf einen bis auf einige Hundertel Grad constanten Werth zurück.

4. Wägungsverfahren.

Die grosse schwingende Masse erlaubte trotz der Flüssigkeitsreibung mit schwingender Wage zu beobachten. Wir kamen bald zu der Einsicht, dass eine ziemlich geringe Empfindlichkeit der Wage durch die raschere Schwingung und geringere Dämpfung sich am meisten empfiehlt. Wir wählten etwa $\frac{2}{3}$ mm/mg Ausschlag¹⁾ und beobachteten mit dem Fernrohr in der Regel 5 Umkehrpunkte, in jeder Lösung mindestens dreimal, waren also der *Ablese* nach auf höchstens $\pm \frac{1}{20}$ mg sicher.

Störungen können in Stäubchen an der Oberfläche (p. 16) oder in Strömungen bestehen, letzteres, wenn man nicht lange genug seit dem Rühren der Flüssigkeit gewartet hat. Beide

1) Nur H_2SO_4 , NaCl und MgSO_4 Nr. 1 sind mit 1,5 mm/mg beobachtet.

Störungen machen sich durch Unregelmässigkeit der Dämpfung kenntlich.

Die angewandten Cocons verhielten sich nicht ganz gleich; das Dämpfungsverhältniss variierte zwischen $\frac{6}{5}$ und $\frac{4}{3}$. Da die Frage nach dem Verlauf der Schwingungen von Belang für die Beurtheilung des Verfahrens ist, so folgen hier ein günstiges und ein ungünstiges Beispiel an sehr verdünnten Zucker- und Salzsäurelösungen mit den Dämpfungsverhältnissen $\frac{6}{4}$ und $\frac{4}{3}$. Die aus zwei benachbarten Umkehrpunkten p hiernach berechneten einzelnen Ruheeinstellungen E zeigen für HCl die grösseren Abweichungen, welche aber auf die Mittelwerthe wenig einwirken.

Tabelle I.

Zucker.

$m = 0$				0,0012				0,0025			
p	E	p	E	p	E	p	E	p	E	p	E
10,9	9,9	12,8	9,8	10,7	9,9	13,7	9,8	6,8	10,0	8,0	10,0
9,2	9,9	7,4	9,8	9,3	9,8	6,7	9,9	12,6	10,0	11,6	10,0
10,4	9,8	11,8	9,9	10,2	9,9	12,4	9,9	8,0	10,0	8,8	10,0
9,4	9,8	8,3	9,9	9,7	9,9	7,9	9,9	11,7	10,1	11,0	10,0
10,1	9,8	11,1	9,9	10,0	9,9	11,5	9,9	8,8	11,0	9,2	10,0
	9,85	9,0	10,0		9,87	8,6	9,9	11,0	10,0		10,00
		10,6	9,88			10,9	9,9	9,2	10,0		
							9,88	10,5	10,0		
									10,03		

HCl

$m = 0$				0,005				0,01			
p	E	p	E	p	E	p	E	p	E	p	E
12,5	9,8	14,2	9,6	14,3	10,4	7,3	10,3	6,3	10,4	13,7	10,3
7,8	9,5	6,1	9,8	7,5	10,4	12,6	10,4	13,5	10,4	7,8	10,5
10,7	9,8	12,5	9,7	12,5	10,3	8,8	10,3	8,9	10,5	12,5	10,5
9,1	9,4	7,6	9,7	8,9	10,3	11,5	10,3	12,3	10,4	9,0	10,5
9,6	9,4	11,3	9,8	11,3	10,4	9,9	10,6	9,0	10,4	11,6	10,5
	9,62	8,6	9,7	10,6	10,2		10,40	11,4	10,5	9,7	10,5
		10,5	9,7		10,38			9,8	10,43	11,0	10,45
		9,1	9,6								
		10,0	9,70								

Bei den endgiltigen Berechnungen wurden weder die grossen Schwingungen benutzt, noch, weil dicht vor der Beruhigung die Dämpfung stark zuzunehmen pflegt, die sehr kleinen. Die Mittelwerthe wurden aus fünf Umkehrpunkten in der Regel in gebräuchlicher Weise arithmetisch gebildet

und dann, weil dies streng nicht gestattet ist, je nach der Grösse der Anfangsschwingung mit einer empirisch ermittelten kleinen Correction versehen. Grundsätzlich am einfachsten ist es natürlich, in zwei Beobachtungssätzen die anfänglichen Ausschläge ungefähr entgegengesetzt gleich gross zu nehmen und die beiden Mittelwerthe zu vereinigen.

Mit einer genauen Abgleichung der Wage hielt man sich nicht auf, sondern begnügte sich mit einer Annäherung an den Nullpunkt um weniger als 1 mg. Da die überhaupt vorkommenden Belastungen der Wage zwischen 0 und 4 g lagen, so konnte mit einem constanten, anderweitig ermittelten Empfindlichkeitsfactor nachher auf gleiche Einstellung reducirt werden.

Als Belege für den Grad der Uebereinstimmung sollen die Anfänge der Beobachtungsreihen an NaCl und H_3PO_4 aufgeführt werden; die erstere ist noch mit der empfindlicher gestellten Wage (1 mg = 1,5 Sc. T.) erhalten. Vor jeder Beobachtung wurde die Wage arretirt und frisch ausgelöst; ein * bezeichnet, dass ausserdem frisch gerührt worden war.

Die Zahlen geben die Auftriebe (das Gewicht des Glaskörpers im leeren Raum betrug 133,310 g). Ueber die Reduction auf eine gemeinschaftliche Temperatur vgl. p. 20.

Tabelle II.

Temp.	Auftrieb		Fehler	Temp.	Auftrieb		Fehler
	beob.	red. auf 18,55			beob.	red. auf 17,70°	
Wasser				Wasser			
	g	g	g		g	g	g
	129,	129,			129,	129,	
18,543°	17318	17309	+ 0,00013	17,720°	18976	19015	- 0,00021
548	17297	17282	- 08	723	19007	19052	+ 16
* 540	17318	17297	+ 07	* 721	18999	19040	+ 04
* 532	17324	17288	- 02	720	18999	19038	+ 02
* 548	17286	17282	- 08	17,721	18995	19036	
18,541	17309	17290					
NaCl 0,00503				H ₃ PO ₄ 0,00256			
18,549°	20032	20030	+ 0,00002	17,715°	21023	21053	+ 0,00018
* 550	20021	20021	- 07	715	20993	21023	- 17
550	20034	20034	+ 06	* 712	21005	21029	- 11
18,550	20029	20028		713	21027	21053	+ 13
				17,714°	21012	21040	

Temp.	Auftrieb		Fehler •	Temp.	Auftrieb		Fehler
	beob.	red. auf 18,55°			beob.	red. auf 17,70°	
NaCl 0,01005				H ₃ PO ₄ 0,00513			
	g	g			g	g	
	129,	129,			129,	129,	
18,550°	22788	22788	- 0,00002	17,709°	22958	22976	± 0,00000
551	22785	22787	- 03	709	22963	22981	+ 05
* 548	22800	22796	+ 06	* 702	22969	22973	- 03
18,550	22791	22790		705	22966	22976	± 00
				17,706	22964	22976	

Die mittlere Abweichung der einzelnen Bestimmung beträgt nach diesen Zahlen $\pm 0,11$ mg, was beinahe einer Einheit in der sechsten Decimale der Dichtigkeit entspricht.

Der absolute Auftrieb des Glaskörpers im Wasser wurde in 5 Monaten um höchstens $\pm 0,002$ g schwankend, gleich

129,194 g bei 17,50°

gefunden. Die kleine Schwankung, welche theilweise aus Aenderungen der Wagebalken, theilweise etwa aus verschiedenem Luftgehalt des Wassers entstammen könnte, ist für uns ganz gleichgiltig.

5. Wärmeausdehnung.

Ausdehnung des Glaskörpers. Hr. Mac Gregory hatte dieselbe bestimmt. Das Gewicht einschliesslich Aufhängedraht war 133,28 g. Er fand

Im Wasser	Gewicht	Auftrieb	Dichte des Wassers	Volumen V	$\frac{dV}{dt}$	$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$
	g	g		ccm		
$t = 4,30^\circ$	3,9683	129,3117	1,00000	129,3117	0,00324	0,0000250
17,43	4,0860	129,1940	0,99876	129,3542	0,00345	0,0000266
24,48	4,2564	129,0236	0,99726	129,3785		

Es genügt für unsere Zimmertemperaturen und ihre sehr kleinen Schwankungen (Tab. IV), 0,000026 als Ausdehnungscoefficienten zu setzen.

Den Reductionen liegt noch die von Volkmann berechnete Ausdehnungstabelle des Wassers zu Grunde, mit kleinen Ausgleichungen da, wo der Gang der Differenzen eine Ungenauigkeit anzeigte. Es würde zwecklos gewesen sein, eine Umrechnung der Correctionen nach neueren Tabellen vorzunehmen, da unsere *Resultate* bei den sehr kleinen Temperaturschwankungen sich hierdurch nicht ändern würden.

Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Lösungen. So wie sonstige Eigenschaften verdünnter Lösungen, so würde auch ihre Wärmeausdehnung ein eingehendes Studium verdienen und vielleicht manches interessante zeigen. Für unsere Zwecke, nämlich um die höchstens $\frac{1}{30}^{\circ}$ auseinanderliegenden Beobachtungen jeder Versuchsreihe auf dieselbe Temperatur zu reduciren, genügten einige Bestimmungen. Da, wo die Reduction sehr genau sein muss, nämlich bei den sehr grossen Verdünnungen, weil hier die Dichtigkeit sich von derjenigen des Wassers nur um Zehntausendstel unterscheidet, da kann man mit dem Ausdehnungskoeffizienten des Wassers selbst rechnen.

Die von uns gefundenen Ausdehnungskoeffizienten α sind die folgenden. Sie wurden aus zwei Wägungen bei den Temperaturen t_1 und t_2 abgeleitet, gelten also für die Mitteltemperatur $t = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$. Für unsere nachherigen Correctionen sind die Aenderungen des Auftriebes selbst am bequemsten. Dieselben finden sich, auf 1° berechnet, in der vorletzten Spalte.

Tabelle III.
Wärmeausdehnung.

Concentration m	t_1	t_2	t	Aend. d. Auftriebes auf 1°	α_t
Zucker	0,097	16,56° 17,44°	17,00°	0,0205 g	0,000180
	0,216	17,12 17,67	17,39	236	204
NaCl	0,099	16,87 18,53	17,70	215	189
		18,53 20,51	19,52	239	207
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	0,49	17,00 18,00	17,50	239	206
		18,00 19,98	18,99	261	222
HCl	0,48	16,13 16,76	16,44	219	194
		16,76 18,69	17,72	224	199
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,030	17,35 18,78	18,07	205	184
		18,78 19,53	19,16	224	199
	0,099	16,03 16,83	16,43	202	182
		16,03 18,06	17,05	209	187
		18,06 18,96	18,51	229	203
	0,475	16,12 17,10	16,61	264	228
		16,12 18,01	17,06	267	230
		17,10 19,09	18,10	281	240
H ₃ PO ₄	0,49	15,33 17,25	16,29	235	204
		15,33 19,37	17,35	247	213
$\frac{1}{2}$ C ₄ H ₂ O ₆	0,44	15,51 17,52	16,51	231	202
		17,52 19,54	18,53	256	222

Concentration m	t_1	t_2	t	Änd. d. Auftriebes auf 1°	α_t
$C_2H_5ClO_3$ 0,30	15,58°	17,52°	16,52°	0,0226 g	0,000199
	17,52	19,53	18,53	259	224
$C_2H_4O_2$ 0,48	15,88	16,82	16,35	231	204
	16,82	17,81	17,32	245	215
	17,81	19,02	18,42	254	222

Man sieht, wie man schon aus Beobachtungen, die nur 2° auseinander liegen, die Temperatúrausdehnung recht genau ableiten kann, so dass das Verfahren auch für diese Anwendung Beachtung verdient.

Einige Körper haben wir auch in ganzen Beobachtungsreihen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Im Uebrigen geschahen die Temperaturreductionen nach den Angaben: von Gerlach für Zucker, NaCl, Na_2CO_3 , $MgSO_4$, Weinsäure; von Marignac für HCl und H_2SO_4 ¹⁾; $ZnSO_4$ wurde wie $MgSO_4$ in äquivalenter Lösung behandelt; für Monochloressigsäure wurden eigene Beobachtungen gemacht. Für Phosphorsäure stellte Hr. Forch noch nicht veröffentlichte Bestimmungen zur Verfügung. Ausserdem wurde eine ältere Beobachtung von F. K. an concentrirter Lösung benutzt.

Diese Ausdehnungscoefficienten wurden mit den von uns für verdünnte Lösungen gefundenen Zahlen (Tab. III) graphisch combinirt. In den Lösungen unterhalb $m = \frac{1}{2}$ kann keine merkliche Unsicherheit hieraus erwachsen.

Die Correctionen selbst ergeben sich aus Tab. IV.

6. Herstellung der Lösungen.

Die Lösungen gingen von einer Wassermenge 1975,4 g in Luft, entsprechend 1980 ccm bei 17 $\frac{1}{2}$ ° aus. Das Wasser

1) Gerlach, Salzlösungen, Freiberg 1859; Marignac, Arch. d. Sc. phys. 39. p. 283. 1870; Liebig Ann. 8. Suppl. p. 370; Landolt und Börnstein, Tabellen 1. Aufl. p. 64, 2. Aufl. p. 102. An letzterem Orte sind die von Marignac angegebenen Coefficienten aber irrthümlich interpretirt. Dieselben entsprechen nicht der Gleichung

$$v_t = v_0 (1 + a t + b t^2),$$

sondern

$$\frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt} = a + b t.$$

war zuvor an der Wasserluftpumpe einigermaassen luftfrei gemacht werden, um das wegen der Verminderung des Absorptionsvermögens sonst mögliche Ausscheiden von Luftblasen bei der Einbringung der Lösungen sicher zu vermeiden.

Zu dem Wasser wurden durch eine Oeffnung im Deckel nach und nach die erforderlichen Mengen einer concentrirten Lösung (in der Regel 5fach normal) mit genau calibrierten Pipetten zugesetzt. Man spülte die letzteren zweimal (bei der Zuckerlösung viermal) mit der verdünnten Lösung selbst nach. Die verschiedenen Pipetten hatten

das Trockenvolumen	1,005	1,999	3,997	20,00	44,00 ccm
die Benetzung	0,01	0,02	0,03	0,07	0,18 „

Um runden Gehalten der Lösungen nahe zu kommen, wurde gegen den Schluss mehrmals mit einer 50,08 ccm = Pipette ein Theil der Lösung entfernt.¹⁾

Die meistens angewandte Reihenfolge war die folgende. Die entstehenden Concentrationen m' ²⁾ sollen dabei vorläufig unter der Annahme einer Originallösung von genau 5 g-Aequ./l und ohne Rücksicht auf die Volumenänderungen bei der Mischung berechnet werden. Die kleinen, von den Pipetten durch die Benetzung mit fortgenommenen Mengen Lösung sind aber schon eingerechnet.³⁾

	Nr.	1.	2.	3.	4.	5.
Zugesetzt		1,999	1,999	3,997	3 × 3,997	20,00 ccm
Concentration $m' =$		0,005043	0,010075	0,02011	0,04997	0,09898 „

	Nr.	6.	7.	8.
Weggenommen		50,08	50,08	100,16 ccm
Zugesetzt		40,00	40,00	80,00 „
Concentration $m' =$		0,19653	0,29263	0,48289 g-Aequ./l.

Statt der Originallösung $m_0 = 5$ wurde, wenn eine solche nicht herzustellen war, $m_0 = 2,5$ gewählt; die vorigen Gehalte sind also dann zu halbiren. Alsdann setzte man von Lösung

1) Die Berechnung der Concentrationen wird dadurch recht weitläufig. Man hätte statt dessen besser noch einige andere Pipetten für den Zusatz der Originallösung angewandt.

2) Die Concentrationen sind als g-Aequivalente im Liter der Lösung zu verstehen. Für H_3PO_4 wurde das ganze Molecül in Rechnung gesetzt.

3) Zuweilen wurde, um mit $m' = 0,0025$ zu beginnen, anfänglich statt 1,999 zugesetzt $2 \times 1,005$ ccm, wobei die Zahlen m' alle um 0,000028 grösser werden.

Nr. 5 an, ohne etwas wegzunehmen, 44,00 und schliesslich $3 \times 44,00$ ccm zu, wodurch die Concentrationen entstehen:

$$m' = 0,10174 \text{ und } 0,24594.$$

Correctionen wegen Volumenänderung. Es muss noch die Contraction bei dem Mischen in Rechnung gesetzt werden. Sei s_0 die Dichtigkeit¹⁾ der Originallösung m_0 , also $s' = 1 + (s_0 - 1)m'/m_0$ die ohne Contraction berechnete Dichtigkeit der entstandenen Lösung. Wenn dann s die beobachtete Dichtigkeit ist, so hat man die wirkliche Concentration

$$m = m' \frac{s}{s'}.$$

So rechnete man bis Lösung Nr. 5. Von da an, weil vor dem Zusatz eines Volumens v_0 der Originallösung das Volumen V von dem vorausgehenden Volumen V_n der früheren Lösung m_n weggenommen war, hatte man den neuen Gehalt m_{n+1} zu berechnen als

$$m_{n+1} = \frac{(V_n - V)m_n + v_0 m_0}{(V_n - V)s_n + v_0 s_0} \cdot s_{n+1}.$$

Diese Rechnungen (noch mit Rücksicht auf die Benetzung der Pipette) wurden genau controlirt.

Einige kleine belanglose Correctionen, deren Ausführung ins Einzelne zu umständlich ausfallen würde, sollen hier nur beschrieben werden. Durch die Unsicherheit der Pipettenbenetzungen, dann durch gelegentlichen Zeitverlust und Verdunsten, wegen Reissens des Cocon (welches übrigens nicht unterhalb einer Concentration 0,04 vorkam) oder wegen der Bestimmung einer Temperatúrausdehnung, ist das berechnete Endvolumen der Lösung ein wenig von dem wirklichen verschieden. Man wog deswegen das Becherglas mit der Flüssigkeit und dem Rührer ausser zu Anfang noch bei dem Schluss der Versuche. Der sich dabei ergebende Fehlbetrag erreichte im Mittel 0,7 g und im Maximum 1,6 g für NaCl, dessen Untersuchung eine zwölfstündige Unterbrechung erfahren hatte. Diese im Vergleich mit dem Gesamtvolumen von 2000 ccm

1) Als *Einheit* der Dichtigkeit gilt aus leicht ersichtlichem Grunde in diesem Aufsatz stets die Dichtigkeit des Wassers von derselben Temperatur wie die Lösung.

kleinen Verluste wurden nach der Wahrscheinlichkeit ihres Eintretens vertheilt. Die bleibende Unsicherheit kann niemals $\frac{1}{4000}$ der Concentration erreichen.

Es wurde zur Controlle ausserdem durch Verdünnen der Originallösung im Volumenverhältniss 1:10 eine Lösung hergestellt, die der stärksten von den obigen Lösungen nahe kam, und ihre Dichtigkeit mit einem Glaskörper von 23,2 ccm bestimmt, d. h. mit einer Genauigkeit bis auf einige Einheiten der 5. Decimale. Die Uebereinstimmung genügt überall.

7. Resultate (Tab. IV).

In dem Haupttheile der Tabelle¹⁾ ist gegeben: der Gehalt m der Lösung in g-Aequ./Liter, dann das bei der Temperatur t gefundene Gewicht g' des Glaskörpers in der Lösung, welches in der nächsten Spalte auf eine Mitteltemperatur (vgl. 1. Spalte) reducirt wird (p. 20). Die jedesmalige Differenz von g gegen das g im Wasser gibt, durch den Auftrieb im Wasser (p. 19) dividirt, die auf Wasser von gleicher Temperatur bezogene Dichtigkeit s . Die letzte Spalte enthält die auf das Molecül bez. Aequivalent des gelösten Körpers berechnete specifische Verdichtung $(s - 1)/m$.

Die Stärke der Originallösung (nahe $m = 5$ oder 2,5) findet sich bei den einzelnen Werthen unter jeder Tabelle. Ihre Dichtigkeit, sowie diejenige einer gewöhnlich 10fachen Verdünnung steht ebenda.

Bei NaCl, MgSO₄ und H₂SO₄ schliesst sich hieran eine weitere Beobachtungsreihe verdünnter Lösungen, welche bei einer niedrigeren Temperatur zu einem besonderen Zwecke²⁾ ausgeführt wurde und deswegen theilweise andere Concentrationen hat. Letzteres gilt auch für die Beobachtungen an ZnSO₄.

1) Für H₂SO₄ sind zwei Beobachtungsreihen angegeben. Die erste bildete den Anfang unserer Beobachtungen und wurde noch mit Ruheablesungen des Wagezeigers erhalten. Auch Na₂CO₃ ist doppelt bestimmt.

2) Vgl. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 1. 1894.

Tabelle IV.

<i>m</i>		<i>t'</i>	<i>g'</i>	<i>g</i>	<i>s</i>	$\frac{s-1}{m}$
Chlornatrium						
$\frac{1}{2}$ NaCl	Wasser	18,541°	4,18691	4,18710	1,000000	
<i>t</i> = 18,55°	0,005028	18,549	4,10971	4,10973	211 _s	0,0421 _s
<i>Q</i> = 0,99856	0,01005	18,550	4,08210	4,08210	425 _s	423 _s
<i>A</i> = 58,51	0,02005	18,538	4,02726	4,02752	848	428 _s
$\frac{A}{Q}$ = 58,59	0,04983	18,509	3,86477	3,86566	2101	4217
	0,09873 ¹⁾	18,525	3,60133	3,60189	4143	4197
	0,19888 ²⁾	18,542	3,09146	3,09165	8093	4174
	0,28999	18,559	2,58010	2,58017	12053	4156
	0,47574	18,558	1,60200	1,60178	1,019627	4126
Orig.		0,49860	18,06°	<i>s</i> = 1,02058	1,02054	412 _s
		4,9860	17,85	<i>s</i> = 1,18804	1,18783	3767
Natriumcarbonat						
$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	Wasser	16,053°	4,06854	4,06849	1,000000	
<i>t</i> = 16,05°	0,002524	004	4,04938	4,05017	141 _s	0,0562
<i>Q</i> = 0,99899	0,005041	026	4,03133	4,03177	284 _s	564
<i>A</i> = 53,06	0,01006	049	3,99510	3,99512	568	564
$\frac{A}{Q}$ = 53,11	0,02501	028	3,88553	3,88592	1413	565 _s
	0,04954	050	3,70814	3,70814	2789	5629
	0,10188	030	3,33164	3,33205	5699	5594
	0,24646	041	2,31118	2,31139	1,013598	5518
<i>t</i> = 16,05		Wasser ⁴⁾	16,090°	4,06940	4,06872	1,000000
	0,002628	051	4,04971	4,04969	147 _s	0,0560
	0,003948	088	4,04073	4,04008	221 _s	562
	0,009182	081	4,00230	4,00177	518 _s	564
	0,01830	089	3,93591	3,93523	1033	564 _s
	0,10842	042	3,28701	3,28718	6048	5578
	0,21570	055	2,52991	2,52980	1,011910	5521
Orig.		0,4297	15,14°	<i>s</i> = 1,02352	1,02346	546 _s
		2,5015	16,05	<i>s</i> = 1,12533	1,12533	5005

m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Magnesiumsulfat					
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	Wasser		g		
$t = 18,00^\circ$	0,002548	18,003°	4,12580	4,12574	1,000000
$Q = 0,99866$	0,005093	17,989	4,10453	4,10475	162 ₃ 0,0638
$A = 60,23$	0,01015	18,020	4,08430	4,08389	324 636
$\frac{A}{Q} = 60,31$		17,995	4,04310	4,04320	639 630 ¹¹⁾
	0,02023	17,980	3,96077	3,96118	1274 630 ¹¹⁾
	0,05023	18,047	3,72410	3,72312	3117 6204
	0,09950 ^{a)}	18,033	3,33561	3,33491	6122 6152
	0,19773	18,014	2,57125	2,57094	12035 6087
	0,29459	17,997	1,82549	1,82556	17806 6044
	0,48671 ¹⁾	17,994	0,36625	0,36640	1,029101 0,05979

Orig.	0,5022	17,90°	$s = 1,03000$	1,03000	0,0597 ₂
	5,022	17,95	$s = 1,26971$	1,26970	0,05371

$t = 14,10$	Wasser	14,086°	4,03796	4,03816	1,000000	
$Q = 0,99928$	0,002616	096	4,01649	4,01655	167 ₂	0,0639
$A = 60,35$	0,005230	109	3,99524	3,99511	331 ₁	637
$\frac{A}{Q} = 60,35$	0,01042	098	3,95300	3,95303	659	632
	0,02077	092	3,86920	3,86932	1306	629
	0,12462	119	3,04563	3,04532	7682	6164
	0,24567	14,092	2,10192	2,10206	1,014980	6098

Zinksulfat						
$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄	Wasser					
$t = 13,60$	0,001309	13,598°	4,02996	4,02999	1,000000	
$Q = 0,99935$		590	0,01530	4,01544	112 ₆	0,0860
$A = 80,73$	0,002616	575	4,00046	4,00081	225 ₃	863
$\frac{A}{Q} = 80,79$	0,005212	573	3,97208	3,97246	445 ₁	854
	0,01039	585	3,91531	3,91552	886	853
	0,09818	621	2,97185	2,97154	8189	8341
	0,18842	13,642	2,01593	2,01529	1,015587	8272

Orig.	0,1890	16,11	$s = 1,01548$	1,01550	0,0819 ₃
	2,493	15,88	$s = 1,19352$	1,19385	7776

<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>g'</i>	<i>g</i>	<i>s</i>	$\frac{s-1}{m}$
Salzsäure					
HCl	Wasser	17,101°	g	g	
<i>t</i> = 17,15	0,005036	111	4,10803	4,10895	1,000000
<i>Q</i> = 0,99881	0,01006	125	4,09603	4,09676	094 ₃
<i>A</i> = 38,45	0,02008	148	4,08403	4,08450	189 ₂
$\frac{A}{Q}$ = 36,49	0,04990	138	4,06013	4,06017	377 ₃
	0,09885	133	3,98785	3,98808	935
			3,87047	3,87080	1843
	0,19641 ³⁾	162	3,63972	3,63948	8633
	0,29247	147	3,41342	3,41348	5382
	0,48278	140	2,97030	2,97052	1,008811

Orig.	0,4994	17,28	<i>s</i> = 1,00908	1,00908	0,01819
	4,994	17,35	<i>s</i> = 1,08386	1,08390	0,01681

Schwefelsäure					
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	Wasser	17,321°	g	g	
<i>t</i> = 17,40°	0,005049	343	4,13022	4,13173	1,000000
<i>Q</i> = 0,99877	0,01009	360	4,10408	4,10517	208 ₂
<i>A</i> = 49,03	0,01512	382	4,07937	4,08014	402 ₀
$\frac{A}{Q}$ = 49,09	0,02014	398	4,05578	4,05612	587 ₂
			4,03271	4,03275	769
	5) 0,03014	419	3,98710	3,98674	1125

<i>t</i> = 18,05	Wasser	18,032°	g	g	
<i>Q</i> = 0,99865	0,002526	039	4,14163	4,14199	1,000000
$\frac{A}{Q}$ = 49,10	0,005050	040	4,12801	4,12823	106 ₃
	0,01006	040	4,11487	4,11507	208 ₄
			4,08999	4,09019	400 ₀
	0,02005	040	0,04273	4,04293	766 ₃
	0,03001	039	3,99697	3,99720	1120 ₃
	0,04980	040	3,90801	3,90822	1809 ₆
	0,09864 ¹⁾	048	3,69500	3,69504	3460
	0,14656 ²⁾	070	3,49074	3,49028	5045
	0,19354	060	3,29220	3,29196	6580
	0,28942	052	2,89072	2,89067	9686
	0,47466 ¹⁾	055	2,12472	2,12458	1,015616

Orig.	0,4980	17,73	<i>s</i> = 1,01635	1,01634	0,03281
	4,980	17,95	<i>s</i> = 1,15238	1,15234	3059

m	t'	g'	g	s	$\frac{s-1}{m}$
Schwefelsäure (Forts.)					
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ Wasser	13,006°	g	g	1,000000	
$t=13,01$	0,005176	12,997	3,99570	210 _a	0,0407
$Q=0,99943$	0,01035	13,020	3,97015	411	397
$\frac{A}{Q}=49,06$	0,01551	13,005	3,94512	603	388 ₁
	0,12648	13,031	3,44975	4438	3509
	0,25151	13,011	2,91591	8565	3406
	0,37672	13,007	2,38933	12639	3355
	0,50503	12,998	1,85672	1,016758	0,03318

Phosphorsäure

H ₃ PO ₄ Wasser	17,721°	4,11805	4,11765	1,000000	
$t=17,70^\circ$	0,002572	714	4,09788	155 ₂	0,0303
$Q=0,99871$	0,005142	706	4,07836	305 ₁	593
$A=98,00$	0,01025	685	4,04053	595	580
$\frac{A}{Q}=98,13$	0,02042	688	3,96777	1158	5668
	0,03056	687	3,89672	1708	5590
	0,04065 ⁷⁾	704	3,82678	2252	5540
	0,05072 ⁸⁾	663	3,75652	2790	5501
	0,10046	696	3,41844	5412	5387
	0,19951	749	2,75459	10560	5292
	0,29716	701	2,10436	15584	5246
	0,49057	719	0,82788	1,025469	0,05192

Orig.	0,5070	17,58°	$s=1,02628$	1,02627	0,05181
	5,070	17,84	$s=1,25157$	1,25162	0,04963

Weinsäure

$\frac{1}{2}$ C ₄ H ₄ O ₆ Wasser	17,510°	4,11436	4,11417	1,000000	
$t=17,50$	0,002547	500	4,10197	94 _a	0,0371
$Q=0,99875$	0,005091	489	4,09000	185 _a	364
$A=75,01$	0,01014	476	4,06684	362 ₇	358
$\frac{A}{Q}=75,10$	0,02022	482	4,02216	709 ₁	3509
	0,05020	483	3,88943	1737	3461
	0,09942	509	3,67375	3411	3431
	0,19741	506	3,24562	6724	3406
	0,24618 ⁹⁾	508	3,03328	8368	3399
	0,44135	517	2,18658	1,014924	0,03881

Orig.	0,5020	17,52°	$s=1,01694$	1,01694	0,0387 ₁
	1,004	18,9	$s=1,03350$	1,03361	3348
	5,020	17,4	$s=1,1632$	1,1632	3251

<i>m</i>		<i>t'</i>	<i>g'</i>	<i>g</i>	<i>s</i>	$\frac{s-1}{m}$
Monochloressigsäure			<i>g</i>	<i>g</i>		
$C_2H_3ClO_2$	Wasser	16,819°	4,03285	4,08287	1,000000	
$t = 16,82^0$	0,002537	799	4,06961	4,07000	99 ₆	0,0393
$Q = 0,99887$	0,005070	773	4,05686	4,05772	194 ₆	334
$A = 94,46$	0,01010	738	4,03259	4,03411	377 ₄	374
$\frac{A}{Q} = 94,57$	0,02014	803	3,98793	3,98825	732 ₃	363 ₇
	0,05001	832	3,85318	3,85295	1779 ₅	3559
	0,09904	856	3,63406	3,63335	3479	3513
	0,20363	815	3,16830	3,16841	7078	3476
	0,30390	836	2,72622	2,72585	1,010503	3456
	1,00 °)	16,82°	$s = 1,0332$	(1,0332)		(0,0332)
	2,003 °)	17,2	$s = 1,0653$	(1,0654)		(0,0327)
Orig.	5,000	16,82	$s = 1,1603$	1,1603		0,03207
	10,00	19,2	$s = 1,3048$	1,3067		0,03067
Essigsäure						
$C_2H_4O_2$	Wasser	17,915°	4,12420	4,12941	1,000000	
$t = 17,95^0$	0,005008	920	4,11822	4,11882	47 ₂	0,0094 ₁
$Q = 0,99867$	0,01001	926	4,11253	4,11301	92 ₁	92 ₁
$A = 60,00$	0,01997	924	4,10089	4,10141	181 ₉	91 ₁
$\frac{A}{Q} = 60,08$	0,04962	923	4,06644	4,06699	448	904
	0,09830	934	4,01056	4,01090	883	898
	0,19519	952	3,89993	3,89989	1742	892
	0,29066	968	3,79151	3,79113	2584	889
	0,47978	957	3,57604	3,57587	1,004250	886
	0,4965	17,66°	$s = 1,00439$	1,00438		882
	0,9930	17,95		1,00870		875
Orig.	4,965	17,48	$s = 1,03959$	1,03944		0,00794
Zucker						
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Wasser	17,410°	4,11426	4,11407	1,000000	
$t = 17,40^0$	0,001257	398	4,09229	4,09233	168 ₃	0,133 ₉
$Q = 0,99877$	0,002512	388	4,07046	4,07069	335 ₅	133 ₇
$A = 342,07$	0,005006	378	4,02754	4,02797	666 ₅	1331
$\frac{A}{Q} = 342,49$	0,009976	372	3,94208	3,94263	1327	1330
	0,02477	372	3,68800	3,68855	3294	13296
	0,04906	378	3,27180	3,27204	6518	13284
	0,09742	392	2,44334	2,44350	12931	13273
	0,21620	390	0,41381	0,41405	1,028639	0,13246
	0,2477	17,65°	$s = 1,03278$	(1,03279 ¹⁰)		0,1323 ₈
Orig.	2,477	16,6	$s = 1,31677$	1,31651		0,12777

Anmerkungen. 1) Temperaturcoefficient bestimmt. — 2) Längere Pause vorhergegangen. — 3) Neuer Cocon. — 4) Anfangsvolumen = 1902 ccm. — 5) Ruhelage der Waage beobachtet. — 6) Concentrationen in engeren Intervallen. — 7) Cocon frisch geknüpft. — 8) Hier wurden 20 statt 40 ccm hinzugefügt. — 9) Erst später hergestellte Lösungen. — 10) Unsichere Notirung im Protokoll. — 11) Hier liegt eine unaufgeklärte Störung oder ein Irrthum im Protokoll vor.

8. Anschlusszahlen für stärkere Lösungen.

Um unsere Zahlen mit den z. B. von Gerlach¹⁾, Marignac²⁾, Oudemans³⁾, F. Kohlrausch⁴⁾ gegebenen Tabellen für stärkere Lösungen vereinigen zu können, haben wir den Gehalt unserer Originallösung (meistens $m = 5$) nach ihrer Dichtigkeit aus jenen Tabellen entnommen.

Ueber Monochloressigsäure sind keine Daten bekannt. Unsere Originallösung wurde durch Auflösung von 94,42 g zu dem Volumen 200 cc bereitet. Die Säure war aus solcher von Trommsdorff zweimal umkrystallisirt, mässig warm getrocknet, dann einige Tage im Exsiccator gestanden und zeigte einen Schmelzpunkt von 62,5°.

Um alles (ausser ZnSO_4) auf dieselbe Temperatur (18°) umzurechnen dienten die von Gerlach für NaCl , Na_2CO_3 , MgSO_4 , Weinsäure, Zucker, von Marignac für HCl und H_2SO_4 gegebenen Daten. Für H_3PO_4 stellte Hr. Forch einige Ausdehnungscoefficienten zur Verfügung; zwei starke Lösungen waren von F. K. beobachtet worden⁵⁾. Graphische Darstellungen

1) Gerlach, Spec. Gew. der Salzlösungen. Freiberg 1859: NaCl , Na_2CO_3 , MgSO_4 , Weinsäure. — Fresenius Zeitschr. 8. p. 260: Zucker, ZnSO_4 . Die geradlinige Interpolation Gerlach's, welche bis zu Fehlern von 5 Einheiten der 4. Decimale führen kann, wurde dabei, wenn nöthig, durch eine richtige ersetzt.

2) Marignac, Arch. des Sc. phys. 39. p. 283 ff.; Lieb. Ann. 8. Suppl. p. 370—387: HCl und von H_2SO_4 die Wärmeausdehnung.

3) Oudemans, Sp. Gew. der Essigsäure. Bonn 1866; in Landolt u. Börnstein, Tab. 2. Aufl. 1893. p. 202: Essigsäure; durch Mittelnahme aus drei benachbarten Werthen wurde den nur in 4 Stellen gegebenen Decimalen die fünfte zugefügt.

4) Kohlrausch, Pogg. Ann. 159. p. 233. 1876: HCl , H_2SO_4 und H_3PO_4 . Die hier gegebenen 4 Decimalen wurden aus den Originalbeobachtungen auf 5 Decimalen ergänzt. Die Tabelle für H_3PO_4 beruhte in ihren absoluten Gehalten auf einem Werthe von Watts für eine starke Säure. Die verdünnteste Lösung scheint einen Fehler zu enthalten und wurde nicht benutzt.

5) Um $(s - 1)/m$ von einer Temperatur t_1 auf t_2 zu corrigiren, rechnet man am einfachsten nach folgenden Formeln. S sei die Dichte der Lösung bei t , bezogen auf Wasser von 4°; die Dichte des Wassers bei t sei Q , also $s = S/Q$. Ferner stelle

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = - \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} = - \frac{1}{m} \frac{dm}{dt}$$

der Ausdehnung erlaubten eine genügende Interpolation, wo eine solche nöthig war. Zwischen den für 15° und 20° gegebenen Dichten der Essigsäure von Oudemans ist linear interpolirt worden.

In Tab. V sind p die Gewichtsprocente; die m und s haben die bekannte Bedeutung.

Tabelle V.
Stärkere Lösungen.

	p	$s_{15/15}$	$\frac{s-1}{m} 15$	m_{18}	$\frac{s-1}{m} 18$
NaCl	5 %	1,03624	0,04096	0,8841	0,04071
nach	10	1,07335	4002	1,8312	3981
Gerlach	15	1,11146	3915	2,8440	3897
	20	1,15107	3843	3,9267	3827
	25	1,19228	3778	5,0834	3764
$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	4 %	1,04201	0,05352	0,7841	0,05319
nach	6	1,06309	5253	1,2000	5224
Gerlach	8	1,08430	5161	1,6319	5135
	10	1,10571	5077	2,0800	5054
	12	1,12740	5001	2,5448	4981
	14	1,14950	4933	3,0270	4915
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	5 %	1,05154	0,05909	0,8716	0,05889
nach	10	1,10529	5742	1,8321	5728
Gerlach	15	1,16222	5609	2,8895	5599
	20	1,22212	5478	4,0511	5472
	25	1,28478	5345	5,3238	5341

die mittlere Ausdehnung der Lösung und

$$\frac{1}{w} \frac{dw}{dt} = - \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt}$$

diejenige des Wassers zwischen t_1 und t_2 vor. Dann ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{s-1}{m} &= \frac{d}{dt} \frac{\frac{S}{Q} - 1}{m} = \frac{1}{Qm} \left(\frac{dS}{dt} - \frac{S-Q}{m} \frac{dm}{dt} - \frac{S}{Q} \frac{dQ}{dt} \right) \\ &= \frac{1}{Qm} \left(- \frac{Q}{v} \frac{dv}{dt} + \frac{S}{w} \frac{dw}{dt} \right) = \frac{1}{m} \left(- \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} + s \frac{1}{w} \frac{dw}{dt} \right). \end{aligned}$$

Die Correction beträgt also

$$\Delta \frac{s-1}{m} = (t_1 - t_2) \frac{1}{m} \left(\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} - s \frac{1}{w} \frac{dw}{dt} \right).$$

Für grosse Verdünnungen, wenn man

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = \frac{1}{w} \frac{dw}{dt} + c \cdot m$$

setzt, geht diese Formel in die einfachere über

$$\Delta \frac{s-1}{m} = (t_1 - t_2) \left(c - \frac{s-1}{m} \frac{1}{w} \frac{dw}{dt} \right).$$

		$s_{18/4}$	$s_{18/18}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m} \quad 18$
HCl	HCl + 100 H ₂ O	1,00858	1,00993	0,5490	0,01809
nach	HCl + 50 H ₂ O	1,01801	1,01936	1,0868	1781
Marignac	HCl + 25 H ₂ O	1,03555	1,03693	2,1282	1735
	HCl + 12,5 H ₂ O	1,06772	1,06915	4,0828	1694
	HCl + 6,25 H ₂ O	1,12131	1,12281	7,5267	1632

	p	t	$s_{t/4}$	$s_{18/18}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m}$ 18
HCl	4,741°/o	14,13°	1,02311	1,02360	1,3296	0,01775
nach	9,809	14,60	1,04823	1,04865	2,8182	1726
F. Kohlrausch	19,504	13,95	1,09804	1,09775	5,866	1667
	29,51	14,56	1,15012	1,14968	9,295	1610
	39,03	12,0	1,19879	1,19632	12,793	1535
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	10,046	17,9	1,06727	1,06873	2,187	3144
nach	19,95	17,6	1,14120	1,14250	4,642	3069
F. Kohlrausch ¹⁾	24,89	17,5	1,18007	1,18134	5,989	3028
	29,92	18,6	1,21983	1,22191	7,446	2980
	34,87	18,28	1,26130	1,26320	8,970	2934
	39,79	18,0	1,30379	1,30554	10,581	2887
	49,61	18,58	1,39416	1,39649	14,111	2910
	59,95	17,4	1,50198	1,50340	18,358	2742
	71,46	18,62	1,63097	1,63374	23,78	2665
	75,01	18,57	1,67303	1,67583	25,60	2640
	82,06	17,4	1,75561	1,75739	29,37	2579
	87,52	18,52	1,80208	1,80504	32,18	2502
	95,20	17,5	1,83802	1,83988	35,67	2354
	99,37	18,45	1,83485	1,83779	37,20	2252
Nach		18,0	1,01501	1,01637	0,500	3274
Forch		18,0	1,03076	1,03214	1,000	3214
		18,0	1,06171	1,06313	2,000	3156
H ₃ PO ₄	10,25	13,1	1,05669	1,05688	1,1039	5152
nach	20,05	16,2	1,11496	1,11582	2,2798	5080
F. Kohlrausch ¹⁾	30,52	13,0	1,18525	1,18469	3,684	5013
	36,90	13,2	1,23075	1,23007	4,625	4974
	49,80	12,8	1,33243	1,33108	6,755	4901
	67,80	15,7	1,49363	1,49385	10,321	4785
	78,93	12,5	1,60979	1,60727	12,928	4697
	87,07	14,4	1,70146	1,70049	15,088	4643

1) F. K., Pogg. Ann. l. c. — Die Dichtigkeit der verdünntesten Lösung von 5 Proc. ist als ungenau nicht benutzt.

p		$s_{15/15}$	$\frac{s-1}{m} \quad 15$	m_{18}	$\frac{s-1}{m} \quad 18$
$\frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$	10 %	1,04692	0,03364	1,3935	0,03341
nach	20	1,09693	3317	2,919	3298
Gerlach	30	1,15047	3273	4,591	3256
	40	1,20785	3230	6,381	3215
	50	1,26962	3188	8,441	3176
	57,9	1,3220	3157	10,181	3145

p		$s_{18/18}$	m_{18}	$\frac{s-1}{m} \quad 18$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	6 %	1,00882	1,007	0,00875
nach	12	1,01737	2,032	0855
Oudemans	18	1,02574	3,073	0837
	23	1,03231	3,952	0817
	29	1,03972	5,019	0791
	40	1,05162	6,970	0741
	56	1,06490	9,925	0654
	68	1,07081	12,123	0584
	84	1,07262	14,996	0484
	90	1,06958	16,026	0434
	100	1,05340	17,53	0305

p		$s_{17,5/17,5}$	$\frac{s-1}{m} \quad 17,5$	m_{18}	$\frac{s-1}{m} \quad 18$
Zucker	8 %	1,03185	0,1321 ₄	0,2411	0,1320 ₄
nach	9	1,03596	0,1321 ₆	0,2728	1320 ₂
Gerlach	16	1,06561	13179	0,4979	13172
	30	1,12959	13097	0,9895	13092
	43	1,19499	12996	1,5005	12992
	54	1,25516	12893	1,9794	12890
	75	1,38384	12654	3,030	12652

p		$s_{15/15}$	$\frac{s-1}{m} \quad 15$	$m_{13,6}$	$\frac{s-1}{m} \quad 13,6$
$\frac{1}{2} \text{ZnSO}_4$	5,611 %	1,0593	0,08052	0,7366	0,0806
nach	8,416	1,0905	7960	1,1376	797
Gerlach,	11,221	1,1236	7912	1,5629	792
Fresenius'	14,027	1,1574	7825	2,0124	783
Zeitschr.	16,882	1,1933	7767	2,490	777
S. Jahrg.	19,637	1,2315	7726	2,998	773
p. 260	22,443	1,2709	7666	3,535	767
	25,248	1,3100	7565	4,100	757
	28,054	1,3532	7509	4,706	751
	30,859	1,3936	7454	5,350	746
	33,664	1,4451	7384	6,030	739

9. Uebersicht für 18° in Tabelle VI.

Die Temperaturen unserer Lösungen (Tab. IV) liegen (wenn man von ZnSO_4 absieht), zwischen 16 und 18,5°. Wir reduciren nach dem p. 20 und 30 gegebenen dieselben wie die vorigen auf 18°. Bei H_2SO_4 , Na_2CO_3 , MgSO_4 etc. sind beide Beobachtungsreihen zu Mittelwerthen vereinigt. Zugleich runden wir die Concentrationen m ab. Wo aus dieser Aenderung eine Aenderung der $(s-1)/m$ hervorgeht, ist die letztere mittels Tangenten an einer graphischen Darstellung von $(s-1)/m$ mit $m^{1/2}$ als Abscisse fehlerlos bewerkstelligt worden.

Aus den in Tab. V gegebenen Zahlen sind durch eben-dieselbe graphische Darstellung Werthe für grössere runde m abgeleitet worden, die, soweit diese Ableitung¹⁾ in Frage kommt, noch in der letzten Stelle bis auf wenige Einheiten als sicher angesehen werden können.

Ausser den Concentrationen m ist deren reciproker Werth v die „Verdünnung“ der Lösung gegeben. (Vgl. Tab. VI p. 35.)

10. Das „Molecularvolumen“ der Körper in Lösung.

Die Dichtigkeit der Lösung auf Wasser von 4° bezogen sei = S ; 1 l wiegt also 1000 S g. Unsere Dichtigkeiten s beziehen sich auf Wasser von der Temperatur der Lösung; dessen Dichtigkeit sei Q . Also ist $s = S/Q$.

In 1 l sind m g-Moleküle (bez. Aequivalente) des Körpers gelöst. Bezeichnet A dessen Molecular- (bez. Aequivalent-) Gewicht, so sind im Liter also

$$(1000 S - m A) \text{ g oder } \frac{1000 S - m A}{Q} = 1000 s - m \frac{A}{Q} \text{ ccm}$$

Wasser enthalten.

Φ bedeute das Molecül- (bez. Aequivalent-) Volumen des

1) Diese oder eine ähnliche Darstellung verdient für solche Interpolationen dringend empfohlen zu werden. Die spezifische Verdichtung $(s-1)/m$ ist viel weniger veränderlich als s oder $s-1$ selbst. $m^{1/2}$, oder in anderen Fällen eine andere Potenz von m als Abscisse vermehrt noch die Sicherheit. Denn die Genauigkeit der Curven-Ziehung wird bei der gestreckteren Gestalt und durch das Zusammenrücken der für grössere Concentrationen meist weiter auseinanderliegenden Beobachtungspunkte eine viel grössere, als wenn man m selbst als Abscisse nehmen würde.

Molekulargewichte (C=12) der Lösung bei 20°.

Mol. Conc. der Lösung	Mol. Verd.	Natriumchlorid NaCl	Natriumcarbonat $\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	Magnesiumsulfat $\frac{1}{2}$ MgSO ₄	Salzsäure HCl	Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	Phosphorsäure H ₃ PO ₄	Weinsäure $\frac{1}{2}$ C ₂ H ₄ O ₄	Monochlor-essigsäure C ₂ H ₃ ClO ₂	Essigsäure C ₂ H ₃ O ₂	Rohrzucker C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Zinksulfat $\frac{1}{2}$ ZnSO ₄ 18,6°
g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter	g-Mol. Liter
4 = 58,51		53,06	60,28	36,45	49,08	98,00	75,01	94,46	60,00	342,1	80,73	

$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	$\frac{a-1}{\eta}$	
0,00125	800	0,00125	800	0,00125	800	0,00125	800	0,00125	800	0,00125	800	0,00125	800
0,0025	400	0,0025	400	0,0025	400	0,0025	400	0,0025	400	0,0025	400	0,0025	400
0,005	200	0,005	200	0,005	200	0,005	200	0,005	200	0,005	200	0,005	200
0,01	100	0,01	100	0,01	100	0,01	100	0,01	100	0,01	100	0,01	100
0,02	50	0,02	50	0,02	50	0,02	50	0,02	50	0,02	50	0,02	50
0,025	40	0,025	40	0,025	40	0,025	40	0,025	40	0,025	40	0,025	40
0,08	38,3	0,08	38,3	0,08	38,3	0,08	38,3	0,08	38,3	0,08	38,3	0,08	38,3
0,05	20	0,05	20	0,05	20	0,05	20	0,05	20	0,05	20	0,05	20
0,1	10	0,1	10	0,1	10	0,1	10	0,1	10	0,1	10	0,1	10
0,2	5	0,2	5	0,2	5	0,2	5	0,2	5	0,2	5	0,2	5
0,25	4	0,25	4	0,25	4	0,25	4	0,25	4	0,25	4	0,25	4
0,3	3,38	0,3	3,38	0,3	3,38	0,3	3,38	0,3	3,38	0,3	3,38	0,3	3,38
0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5	2	0,5	2
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1/2	2	1/2	2	1/2	2	1/2	2	1/2	2	1/2	2	1/2
3	1/3	3	1/3	3	1/3	3	1/3	3	1/3	3	1/3	3	1/3
4	1/4	4	1/4	4	1/4	4	1/4	4	1/4	4	1/4	4	1/4
5	1/5	5	1/5	5	1/5	5	1/5	5	1/5	5	1/5	5	1/5
7	1/7	7	1/7	7	1/7	7	1/7	7	1/7	7	1/7	7	1/7
10	1/10	10	1/10	10	1/10	10	1/10	10	1/10	10	1/10	10	1/10
12	1/12	12	1/12	12	1/12	12	1/12	12	1/12	12	1/12	12	1/12
15	1/15	15	1/15	15	1/15	15	1/15	15	1/15	15	1/15	15	1/15
20	1/20	20	1/20	20	1/20	20	1/20	20	1/20	20	1/20	20	1/20
25	1/25	25	1/25	25	1/25	25	1/25	25	1/25	25	1/25	25	1/25
30	1/30	30	1/30	30	1/30	30	1/30	30	1/30	30	1/30	30	1/30
35	1/35	35	1/35	35	1/35	35	1/35	35	1/35	35	1/35	35	1/35

Molekulare Dichtungskonstanten (C = 1) / m der Lösung bei 18°.

Körp
das
(100
die
herDas
Ueb
der
natüWas
Con
unte
in

oder

ledig
dan

erfa

volu
Che
einf
das
Dis
also
sche

Körpers vor der Lösung in Kubikcentimern. Dann betrug das Gesamtvolumen Wasser + Körper vor der Auflösung $(1000s - m A/Q + m \Phi)$ ccm. Die Gesamtcontraction durch die Auflösung wird also für die Menge Lösung, welche nachher 1 l einnimmt, in Kubikcentimetern gegeben durch

$$1000(s - 1) + m\left(\Phi - \frac{A}{Q}\right).$$

Das ist alles, was man aus der Beobachtung schliessen kann. Ueber die Einzelvolumina des Körpers und des Wassers in der Lösung, wenn man überhaupt noch so scheiden darf, wird natürlich nichts ausgesagt.

Der Sprachgebrauch pflegt aber, unter der Annahme, das Wasser habe keine Volumänderung erlitten, die gesammte Contraction dem gelösten Körper zuzuschreiben. Nennt man unter dieser Vorstellung φ das *Molecularvolumen des Körpers in Lösung*, so ist also

$$m\Phi - m\varphi = 1000(s - 1) + m\left(\Phi - \frac{A}{Q}\right)$$

oder

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000 \frac{s - 1}{m}.$$

Mit ähnlicher Berechtigung könnte man die Contraction *lediglich dem Wasser* zuschreiben¹⁾: 1 ccm des letzteren würde dann eine Volumverminderung

$$\frac{1000(s - 1) + m\left(\Phi - \frac{A}{Q}\right)}{1000s - m \frac{A}{Q}} = 1 - \frac{1000 - m\Phi}{1000s - m \frac{A}{Q}}$$

erfahren haben; mit anderen Worten es wäre:

$$\frac{1000 - m\Phi}{1000s - m \frac{A}{Q}}$$

1) Hr. Traube in seiner schätzbaren Uebersicht über Molecularvolumina in Lösung (Chem. Ber. 1892. p. 2989; Zeitschr. f. anorgan. Chem. 3. 1892) hält es für wahrscheinlich, dass (von Krystallwassereinflüssen abgesehen) nur der gelöste Körper sein Volumen ändert und dass diese Aenderung der Dissociation zuzuschreiben ist. Allein da die Dissociation doch eben durch die Anwesenheit des Wassers geschieht, da also eine Wechselwirkung zwischen Körper und Wasser besteht, so erscheint jene Annahme doch nicht ohne weiteres begründet.

das *Verhältniss der Volumina* einer und derselben Wassermenge nach und vor der Auflösung des Körpers. Da wir nachher φ geben (Tab. VII), so sei für bequeme Umrechnungen mittels dieser Zahlen bemerkt, dass man für jenes Volumverhältniss auch offenbar schreiben darf:

$$\frac{1000 - m \Phi}{1000 - m \varphi},$$

also für die Contraction des Wasservolumens

$$m(\Phi - \varphi)/(1000 - m \varphi),$$

oder bei grosser Verdünnung $\frac{1}{1000} \cdot m(\Phi - \varphi)$.

Tab. VII p. 38 enthält also als Function der Concentration m der Lösungen das „Volumen φ von 1 g-Molecul (bez. Aequivalent) des Körpers in Lösung“.

Am Fuss der Tabelle finden sich die Molecularvolumina Φ der Körper im ungelösten Zustande. Die Dichtigkeiten von Zucker, Weinsäure, Monochloressigsäure¹⁾ wurden durch Schweben in einem Gemisch von Chloroform und Benzol bestimmt. NaCl nach Retgers, H_2SO_4 nach F. K., $C_2H_4O_2$ Oudemans; HCl, H_3PO_4 und $MgSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2CO_3 wasserfrei nach den Angaben in Landolt und Börnstein's Tabellen. m_∞ bedeutet g-Molecul/Liter für die ungelösten Stoffe.

Graphische Darstellungen von $(s - 1)/m$ s. Fig. 1 und 2, Bd. 50, p. 121. Wir schliessen hier noch eine Figur mit den Molecularvolumen φ an (vgl. p. 39). Dieselben wachsen ausnahmslos mit der Concentration.

Bekannt ist, dass die „Volumina“ einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Stoffen, bei uns Na_2CO_3 , $MgSO_4$, $ZnSO_4$, in verdünnter Lösung „negativ“ erscheinen.

Man hat in dem Gange von φ zweierlei zu unterscheiden, nämlich erstens das längst bekannte, durch die Untersuchungen von Kremers, Gerlach, Mac Gregor²⁾ und viele Andere festgestellte *allmähliche Ansteigen für stärkere Lösungen*, welches

1) Zucker 1,598 (Maumené 1,594, Landolt u. Börnstein); Weinsäure 1,759 (J. Schiff 1,764; Buignet 1,739 aus Landolt und Börnstein. 1. Aufl. In der zweiten fehlt Zucker und Weinsäure wird, offenbar irthümlich, zu 1,764 gegeben). Monochloressigsäure 1,65. Alle Zahlen gelten für 18/4.

2) Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada 3. p. 19. 1890.

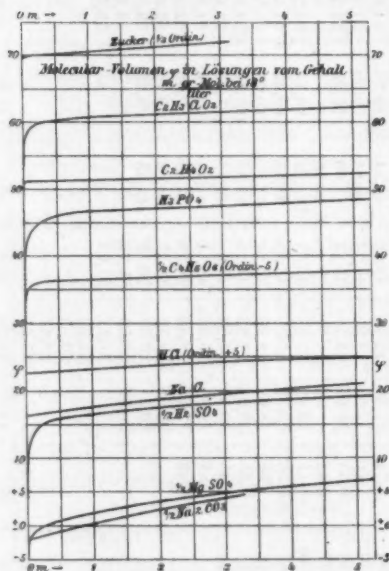
Tabelle VII.

Volumen φ eines g-Molecula(-Äquivalents) in Kubikcentimetern bei 18° in Lösung.

m	ν	18°: NaCl	$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	HCl	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	$\frac{1}{2}$ C ₄ H ₆ O ₆	C ₂ H ₅ ClO ₂	C ₂ H ₃ O ₂	Zucker	$\frac{1}{2}$ ZnSO ₄ (13,6°)
0,00125	800	ccm									208,7	-6,4
		$\frac{\text{g-Mol.}}{\text{g}}$										
0,0025	400	16,39	-2,71	-3,42	17,80	6,93	37,74	38,08	55,44		208,9	-5,2
0,005	200	16,39	-3,02	-3,21	17,80	7,94	38,79	38,71	56,31	50,67	208,5	-4,9
0,01	100	16,15	-3,08	-2,65	17,72	9,32	40,06	39,38	57,35	50,88	209,59	-4,5
0,02	50	16,22	-3,05	(-2,5)	17,73	10,92	41,43	40,04	58,33	50,97	209,63	-4,1
0,025	40		-3,10								209,65	
0,03	33,3					11,80	42,21					
0,05	20	16,37	-2,89	-1,74	17,78	12,77	43,12	40,54	59,13	51,04	209,77	-3,3
0,1	10	16,57	-2,50	-1,21	17,89	14,05	44,27	40,84	59,60	51,10	209,89	-2,6
0,2	5	16,80	-1,90	-0,55	18,04	15,14	45,23	41,09	59,95	51,16	210,10	-1,9
0,25	4		-1,77	-0,32				41,16			210,22	
0,3	3,33	16,99	(-1,55)	-0,11	18,13	15,67	45,71	(41,21)	60,14	51,19	210,3	-1,3
0,5	2	17,32	-0,87	+0,56	18,29	16,25	46,25	41,37	60,43	51,23	210,8	-0,5
1	1	17,97	+0,46	+1,68	18,62	16,96	46,61	41,61	(60,9)	51,34	211,5	+0,8
2	$\frac{1}{2}$	18,94	+2,48	+3,25	19,06	17,53	47,19	41,90	(61,5)	51,53	213,8	+2,4
3	$\frac{1}{3}$	19,72	+3,95	+4,45	19,33	17,93	47,66	42,18	(61,9)	51,69	215,9	+3,5
4	$\frac{1}{4}$	20,36		+5,54	19,56	18,25	48,11	42,43	(62,3)	51,86		+4,8
5	$\frac{1}{5}$	20,90		+6,58	19,73	18,52	48,49	42,62	62,62	52,14		
7	$\frac{1}{7}$				20,08	19,15	49,21	43,08	65,17	52,69		
10	$\frac{1}{10}$				20,51	20,07	50,15	43,63	63,99	53,66		
12	$\frac{1}{12}$				20,92	20,55	50,78			54,20		
15	$\frac{1}{15}$					21,17	51,66			55,23		
20	$\frac{1}{20}$					21,92						
25	$\frac{1}{25}$					22,63						
30	$\frac{1}{30}$					23,47						
35	$\frac{1}{35}$					25,22						
$\Phi = 27,2$		21,4	22,7	44?	26,72	52,0	42,6	57,3	57,0	214,8	23,1	
$m_{\infty} = 37$		47	44	23?	37,4	19,2	23,5	17,5	17,5	4,66	43	

von J. Traube (l. c.) übersichtlich zusammengestellt und discutirt worden ist.

Sieht man von den ganz concentrirten Lösungen ab, die, wie bei Essigsäure und Schwefelsäure, schliesslich nur wenig Wasser enthalten und denen eine sehr starke Contraction durch Wasserzusatz zukommt (Fig. 2, Bd. 50, p. 121), so erfolgt diese „Volumen“-Aenderung sehr allmählich und vielfach beinahe gleichförmig; am stärksten und ungleichförmigsten bei



bis jetzt so gut wie nicht kannte. Da biegt die Curve stark beschleunigt abwärts und ergibt z. B. für das „Volumen“ der Schwefelsäure, welches sich von normaler auf halbnormale Lösung nur von 17,0 bis 16,2 vermindert hat, bei $\frac{1}{100}$ normal 9,

1) Die Ausnahmen bei Traube sind NH_3 , HBr und HJ , alle mit einer freilich unbedeutenden Volumenzunahme mit wachsender Verdünnung und H_2AsO_4 mit merklich constanten Volumina. Für HBr bis 15 Proc. freilich bestätigt sich die Ausnahmestellung nicht in den Bestimmungen von F. K. (Pogg. Ann. 159. p. 258. 1876), aus denen vielmehr das gewöhnliche Verhalten folgen würde.

den drei Salzen, besonders bei denjenigen, deren Curven mit negativen Volumina anfangen. Sie äussert sich in unseren Beispielen ohne Ausnahme (auch bei Zucker ziemlich stark) und in den von Traube berechneten Tabellen fast ausnahmslos als eine mit wachsender Verdünnung zunehmende Contraction. ¹⁾

Ganz verschieden hiervon aber ist bei manchen Körpern das Verhalten in starker Verdünnung, unterhalb $m = \frac{1}{2}$, welches man

bei $\frac{1}{100}$ zuzula viel ganz das g höher

chlore: $\frac{1}{30}$ b demse letzte gezei

Essig: vermi Schw auftr

schwa in de nicht von

brech Band trisch

sich lich phor zeigt Chlor Magn scho

zufäll zu un

bei $\frac{1}{400}$ 7 und scheint auf einen Anfangswerth von etwa 4 zuzulaufen. Jedenfalls ist die Aenderung von $m = 0,5$ auf 0 viel grösser, als von ganz concentrirter Säure auf 0,5. Einen ganz ähnlichen Gang verfolgt *Phosphorsäure* (die Gehalte auf das ganze Molecül bezogen), deren Curve überall etwa um 30 höher liegt, als diejenige der Schwefelsäure.

Ein anderes ähnliches Paar bilden *Weinsäure* und *Monochloressigsäure*, deren Abwärtsbiegung aber erst etwa unter $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ normal erheblich wird. Endlich in ungefähr demselben Bereich auch *Magnesium-* und *Zinksulfat*, welches letztere mit $MgSO_4$ nahe zusammenfällt und deswegen nicht gezeichnet ist.

Die übrigen Körper *Natrium-Chlorid* und *Carbonat*, *Salzsäure*, *Essigsäure*, *Zucker* lassen im Gegensatz hierzu diese Volumverminderungen in verdünnter Lösung nicht erkennen. Die Schwankungen, welche hier in den äussersten Verdünnungen auftreten, liegen in den Grenzen der Versuchsfehler.

Na_2CO_3 zeigt von etwa $\frac{1}{40}$ normal an abwärts eine schwache Biegung im anormalen Sinne. Obwohl dieselbe sich in den beiden Reihen (Tab. IV) ausspricht, können wir doch nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass hier ein Ausnahmefall von der allgemeinen Regel vorliegt.¹⁾

Der Zusammenhang der Verdichtungen mit der Lichtbrechung in den Lösungen ist kürzlich im ersten Hefte dieses Bandes dargelegt worden.²⁾ Die Beziehungen zu dem electrischen Leitvermögen werden später verfolgt werden.

Die Volumina Φ der wasserfreien Substanzen schliessen sich für die Flüssigkeiten Schwefelsäure und Essigsäure natürlich an diejenigen in Lösungen. Auch bei Zucker und Phosphorsäure ist dies der Fall. Das condensirte Gas Salzsäure zeigt einen grossen Sprung. Desgleichen die festen Körper Chlornatrium und noch viel mehr wasserfreies Natriumcarbonat, Magnesium und Zinksulfat³⁾, welche letztere Körper aber schon bei den Krystallisationen mit Wasser eine bedeutende

1) Die kleine anfängliche Umbiegung bei Essigsäure ist wohl nicht zufällig. Es wird beabsichtigt, dieselbe mit empfindlicheren Mitteln weiter zu untersuchen.

2) W. Hallwachs, Wied. Ann. 53. p. 1. 1894.

3) Vgl. hierüber auch Traube, l. c.

Verdichtung erfahren.¹⁾ Weinsäure und Monochloressigsäure haben ungelöst ein kleineres Volumen als theilweise in Lösung. Sehr wahrscheinlich wird die Anomalie verschwinden, wenn man den geschmolzenen Zustand vergleicht.

Strassburg und Dresden, Juni 1894.

1) Nach den vorhandenen Angaben erfolgen diese Verdichtungen theilweise in unregelmässigen Sprüngen.

lich g
für u
denen
dopp
lich z
defor
hält
der c
genor
der M
form

recht
Fläc
 X_2
sind

(1)

wor
Quer
 x_1 kl

finde

förm

1893

3. Beobachtungen über die Festigkeit bei homogener Deformation; von W. Voigt.

(Aus den Gött. Nachr. 1893 Nr. 13, p. 521.)

(Hierzu Taf. I Fig. 6–8.)

Nachdem verschiedene Beobachtungen¹⁾ sehr wahrscheinlich gemacht haben, dass sich die Bedingungen der Festigkeit für ungleichförmig deformirte Körper nicht ohne Weiteres aus denen für gleichförmig deformirte ableiten lassen, erscheint es doppelt nothwendig, um die Verhältnisse einfach und übersichtlich zu machen, die Beobachtungen zunächst auf gleichförmig deformirte Körper zu beschränken. Erst wenn hier die Verhältnisse vollkommen aufgeklärt sind, kann die Untersuchung der complicirteren Fälle mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden. Einen Beitrag zur Kenntniss der Gesetze der Festigkeit in dem fundamentalen Fall gleichförmiger Deformation sucht die folgende Mittheilung zu liefern.

Die allgemeinste gleichförmige Dilatation können wir einem rechteckigen isotropen Prisma ertheilen, wenn wir auf seine Flächenpaare f_x, f_y, f_z beliebige constante normale Drucke X_x, Y_y, Z_z , ausüben. Die entstehenden Deformationsgrößen sind dann

$$(1) \quad \begin{cases} -x_x = s X_x + s_1 Y_y + s_1 Z_z, \\ -y_y = s_1 X_x + s Y_y + s_1 Z_z, \\ -z_z = s_1 X_x + s_1 Y_y + s Z_z, \\ -y_z = -z_x = -x_y = 0, \end{cases}$$

worin s und s_1 die beiden Elasticitätsmoduln der Längs- und der Querdilatation bei einseitigem Druck darstellen; s ist grösser, s_1 kleiner als Null.

Das Maximum der lineären Dilatation oder der Spannung findet dabei stets der einen Prismenkante parallel statt.

Die bisherigen Beobachtungen über die Festigkeit gleichförmig dilatirter Körper beziehen sich meines Wissens aus-

1) Vgl. S. z. B. A. Sella und W. Voigt, Wied. Ann. 48. p. 636. 1893, die Vergleichung der Zug- und Biegefestigkeit für Steinsalz.

schliesslich auf die beiden Fälle, dass auf ein Flächenpaar (f_x z. B.) entweder ein Zug oder ein Druck ausgeübt wird, die andern Flächenpaare aber frei sind. Im ersten Falle zerfällt dann das Prisma durch die Wirkung der Längsdilatation nach einer Ebene normal zur Zugrichtung, im zweiten entweder durch die Wirkung der Querdilatation nach einer Ebene durch die Druckrichtung, oder durch die Wirkung der Abschiebung eines Theils des Prismas längs einer um 45° gegen die Druckrichtung geneigten Ebene. Der letztere Fall, der sich äusserlich schon von den beiden früheren sondert, und bei welchem allem Anschein nach ganz andere Umstände wirken, mag hier ausser Betracht bleiben. Wir erhalten dann für die beiden ersten, wenn P resp. D die parallel X wirkende einseitige Zug- resp. Druckkraft bezeichnet, die massgebenden Formeln

$$(2) \quad x_x = s P, \quad y_y = z_z = s_1 P; \quad -y_y = -z_z = s_1 D, \quad -x_x = s D.$$

Als Bedingung für die Trennung des Zusammenhanges hat nach der Anregung von Michon, wie es scheint, zuerst Saint-Venant¹⁾ das Vorhandensein eines bestimmten Grenzwertes der lineären Dilatation consequent verwendet; die Ansicht, dass für jede Substanz eine solche charakteristische Grenzdilatation existire, findet sich indess schon viel früher, so bei W. Weber, bei F. Neumann und Anderen.

Dieser Auffassung steht gegenüber eine von Clebsch²⁾ vertretene, dass der Eintritt einer gewissen der Substanz individuellen Grenzspannung die Bedingung für die Trennung ausmache; und zwar soll nach Clebsch diese Grenzspannung ebensowohl ein Zug, als ein Druck sein und beliebig gegen die Trennungsfläche liegen können.

Man wird sich mit der Clebsch'schen Annahme schwer befreunden können; auch wenn man von den Beobachtungsergebnissen, welche die Druckfestigkeit viel grösser, als die Zugfestigkeit ergeben haben, ganz absieht, wird man kaum zugeben, dass durch einen allseitig gleichen Druck die Zertrümmerung

1) Navier, Résistance des corps solides, herausgegeben von Saint-Venant. 1. p. 6. Paris 1864. Saint-Venant, Sav. étr. 14. p. 233. 1856 u. a. a. O.

2) A. Clebsch, Elasticität. p. 138. Leipzig 1862.

eines Körpers herbeigeführt werden kann, wie jene Hypothese verlangt.

Aber auch die andere Anschauung bietet principielle Schwierigkeiten; denn wenn man wirklich nur die Dilatationen ohne Rücksicht auf die sie begleitenden Kräfte massgebend sein lässt, so ist nicht einzusehen, warum ein Körper nicht auch durch gleichförmige Erwärmung bis zur Erreichung jener Grenzdilatation — was eine Temperatur erfordert, die oft erheblich unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegt — zertrümmert werden soll.

Diese Ueberlegung macht wahrscheinlich, dass, wenn auch nicht die Maximalspannung, so doch irgend eine Function sämtlicher Hauptspannungen durch Erreichung eines Grenzwertes K die Bedingung für den eintretenden Zerfall liefert, und da die Hauptspannung senkrecht zur Trennungsfläche offenbar eine ausgezeichnete Stellung einnimmt, die beiden ihr parallelen aber bei einem isotropen Körper gleichwerthig sind, so stellt für eine Zerreisungsebene senkrecht zur X -Axe die Formel

$$(3) \quad -K = \bar{X}_x - \alpha(\bar{Y}_y + \bar{Z}_z),$$

die denkbar einfachste Verallgemeinerung des Clebsch'schen Ansatzes dar.

Wird das Prisma nur durch Längsdilatation zerrissen, so ist $\bar{X}_x = -\bar{P}_0$, $\bar{Y}_y = \bar{Z}_z = 0$ also

$$(3') \quad K = \bar{P}_0;$$

wird es nur durch seitlichen Druck zerpresst, so ist $\bar{Y}_y = +\bar{D}_0$, $\bar{X}_x = \bar{Z}_z = 0$, also

$$(3'') \quad K = \alpha \bar{D}_0;$$

die Beobachtung von \bar{P}_0 und \bar{D}_0 würde also zur Berechnung von K und α , nicht aber zur Prüfung des Ansatzes ausreichen.

Bei allseitig gleichem Druck ist

$$X_x = Y_y = Z_z = p$$

also

$$K = (2\alpha - 1)\bar{p}$$

und es genügt, um die Zertrümmerung durch diese Einwirkung unmöglich zu machen, dass

$$(2\alpha - 1) < 0$$

wird.

Die vorliegenden Beobachtungen für Zug- und Druckfestigkeit scheinen für α einen ächten Bruch $< \frac{1}{2}$ zu ergeben und würden so noch mit dem gemachten Ansatz vereinbar sein.

Das allgemeinste Verfahren um ein Prisma in verschiedener Weise gleichförmig zu deformiren, welches mir practisch ausführbar scheint, ist seine einseitige Dehnung oder Compression innerhalb eines Piézometers d. h. eines mit hochgespanntem Gase erfüllten Raumes. Allerdings sind hier zwei Hauptdrucke stets gleich gross und stets negativ, aber dennoch bietet eine solche Anordnung hinreichende Mannigfaltigkeit, um neue Aufschlüsse zu gewähren.

Für gleichzeitigen Längszug P und seitlichen Druck D würde z. B.

$$x_z = sP - 2s_1 D, \quad X_z = -P, \quad K = P + 2\alpha D$$

werden, und durch Veränderung von D würde sich prüfen lassen, ob im Moment des Zerreisens die Längsdilatation x_z , die Längsspannung X_z oder aber die Function $P + 2\alpha D$ mit constantem α einen bestimmten, der Substanz individuellen Werth annimmt. Damit das mit 2α multiplicirte Glied neben P , dessen Werth für $D = 0$ oben mit P_0 bezeichnet ist, einen bei der immerhin grossen Unsicherheit der Beobachtungen deutlich merklichen Einfluss gewinnt, muss D möglichst gross, P_0 möglichst klein gemacht, also eine Substanz von möglichst geringer Zugfestigkeit in einem Raum von möglichst hohem Gasdruck beobachtet werden.

Zu den am wenigsten dem einseitigen Zug gegenüber festen Körpern gehört Steinsalz, und zwar besonders in Stäben, deren sämtliche Flächen Würfebenen parallel liegen; für solche ist $P_0 = 570$ g pro Quadratmillimeter, und es bietet weder die krystallographische Symmetrie, noch die Spaltbarkeit ein Hinderniss für die Anwendung der obigen, zunächst für isotrope Körper gegebenen Entwicklungen.

Da eine Atmosphäre Druck nach neuerem Gebrauch gerade 10 g pro Quadratmillimeter liefert, so wäre es schon bei dieser sehr geringen Zugfestigkeit erwünscht, um dem Glied

2 α D neben P beträchtlichen Einfluss zu geben, D bis auf 50 bis 60 Atmosphären steigern zu können.

Um die bei so hohen Drucken nothwendig auftretenden technischen Schwierigkeiten zu beseitigen, war die Anwendung besonderer Kunstgriffe erforderlich. Der wichtigste war der, dass ich, um die bei 50—60 Atm. äusserst schwierige vollständige Dichtung des Apparates überflüssig zu machen, den Druck durch die Entwicklung von Kohlensäure aus einer mit dem Piëzometer verbundenen sogenannten „Bombe“ mit flüssiger Kohlensäure bewirkte. Hierdurch war nebenbei der Vortheil erreicht, dass die Drucksteigerung von 1 bis 60 Atm. überaus schnell stattfinden konnte, und das war aus mehreren Gründen ein grosser Vortheil.

Die übrigen Vorsichtsmassregeln kommen am besten bei der systematischen Beschreibung der angewandten Apparate zur Sprache, zu welcher ich mich jetzt wende.

Der Apparat zur Hervorbringung und Messung der Grenzspannung, welchen Hr. Bartels in Göttingen nach meiner Angabe ausgeführt hat, ist in Fig. 6 und 7 schematisch dargestellt.

Das zu zerreissende Stäbchen s , welches die früher beschriebene, in der Mitte ein wenig hohl geschliffene Form besitzt, ist mit seinen prismatischen Endstücken in die Fassungen f_1 und f_2 eingekittet. f_1 liegt mit der in die Axe des Stäbchens fallenden Spitze t_1 , auf einem stählernen Bügel b auf, der sich beiderseits auf die beiden starken Träger TT stützt. Auf der Spitze t_2 ruht ein stählerner Haken h , an dem die spannende Kraft angreift; das Stäbchen ist in diesem Zustande einer möglichst gleichförmig über den Querschnitt vertheilten Spannung ausgesetzt.

Die Zugkraft liefert die Feder F , die mit dem obern Ende an dem Haken h , mit dem unteren an dem Stahlcylinder C befestigt ist und durch Herunterziehen des letzteren gespannt werden kann. Um die Feder durch die Erschütterung, welche beim Zerreißen des Stäbchens s und beim Zurückschnellen des Hakens h eintritt, möglichst wenig zu schwächen, ist eine Vorrichtung angebracht, um sie sogleich im Beginn der Bewegung aufzufangen. Der untere Theil des Hakens h (vgl. Fig. 7) ist durchbohrt und durch die Oeffnung o der Stahldraht gg hindurchgeführt, sodass der Haken h nach dem Zerreißen des

Stäbchens einen Weg von nur wenigen Millimetern frei zurücklegen kann. Die Einrichtung hat sich sehr bewährt, denn die Feder erwies sich am Ende der bisher angestellten ausgedehnten Versuchsreihe merklich ebenso stark, wie am Anfang.

Um die im Moment des Zerreissens vorhandene grösste Spannung der Feder ablesen zu können, ist an dem Haken h ausser der Feder F noch das Messingrohr RR angebracht, welches mit seinem unteren aufgeschnittenen Theile den Cylinder C , der mit dem untern Ende der Feder verbunden ist, umschliesst. Sein Ende ist durch die aufgeschraubte Hülse H , welche eine Oeffnung, nur wenig grösser, als der Querschnitt des Cylinders C , besitzt, geschlossen. Auf dem Cylinder, der eine Millimetertheilung trägt, gleitet mit sehr geringer Reibung der aufgeschnittene Messingring r .

Wird die Feder durch Herabziehen von C gespannt, so verschiebt die Hülse H den Ring r , und die Stellung seines oberen Randes gestattet, in jedem Moment den Grad der Federspannung zu bestimmen, wenn die Theilung ein für alle Mal graduirt ist.

Reisst das Stäbchen, so schnellt der Haken h , und damit das Rohr R und die Hülse H , einige Millimeter zurück; der Ring r aber, der auf dem stillstehenden Cylinder C sitzt, wird von der Bewegung nicht erfasst und giebt durch seine Stellung ganz zuverlässig die Federspannung im Moment des Zerreissens an.

Der ganze, in Fig. 6 dargestellte Apparat soll nun in einem mit hochgespanntem Gas erfüllten Raum zur Wirkung gelangen. Diesen bietet der in Fig. 8 in *kleinerem Maassstabe* gleichfalls schematisch¹⁾ dargestellte Recipient dar.

Eine sehr starkwandige hohe Glocke GG von Rothguss, deren lichte Weite am unteren Ende etwa 50 mm beträgt, nach oben aber abnimmt, ruht mit dem am obern Ende angegossenen Ringe DD auf einem an der Wand des Beobachtungsraumes angebrachten Stativ und hängt mit dem unteren Ende frei herab. Mit ihrem Inneren communicirt ein Hahn O , welcher die Verbindung nach oben (M) mit dem bis auf 100 Atmo-

1) Bei der Construction der Figuren ist mehr Werth darauf gelegt, dass jeder Theil deutlich zu erkennen ist, als dass er in richtiger Gestalt und Grösse erscheint.

sphären graduirten Federmanometer, nach links (*L*) mit der freien Luft, nach rechts (*N*) mit der Kohlensäureflasche ermöglicht.

In das Innere der Glocke *GG* lässt sich von unten her in aufrechter Stellung der Zerreißungsapparat (Fig. 6) einschieben; seine stählerne Bodenplatte *BB* verschliesst dann die Oeffnung von *GG* und lässt sich durch sechs sehr starke stählerne Schrauben, von denen, um die Figur nicht zu überladen, nur eine (*SS*) gezeichnet ist, gegen den Rand der Glocke pressen. Die auf den Schrauben sitzenden Muttern wirken gegen den an die Glocke angegossenen zweiten Ring *AA*; die Dichtung wird durch eine eingelegte Scheibe von rothem Hartgummi bewirkt. Damit die Bodenplatte bei dem über 5000 kg betragenden Druck nicht nachgiebt, müssen die Schrauben *SS* mittelst eines Schlüssels ziemlich fest angezogen werden. Diese Theile sind von Herrn E. Th. Foerster in Berlin sehr zweckentsprechend angefertigt.

Um nun, während der Zerreißungsapparat sich in der Glocke befindet, die Feder *F* von aussen spannen zu können, tritt der Cylinder *C* durch die Bodenplatte *BB* heraus und ist hier mit einer starken doppelgängigen Schraube *EE* verbunden. Ein auf ihr befestigter Schlitten *K*, welcher auf den Säulen *JJ* gleitet, verhindert, dass Schraube und Cylinder sich drehen lassen; in Folge dessen kann man durch Drehen einer auf der Schraube *EE* gehenden Mutter Schraube und Cylinder verschieben und so die Spannung der Feder verändern.

Zum Drehen dieser Mutter ist wegen des starken Druckes in der Glocke und der grossen Reibung in der Stopfbüchse, durch welche *C* geht, eine beträchtliche Kraft nöthig, und dieser Umstand verlangte eine besondere Construction der Mutter.

Der das Gewinde enthaltende Theil ist *PP*₁; derselbe befindet sich innerhalb des Ringes *UU*, weil, je nachdem eine Herein- oder Herausbewegung bezweckt wird, die Mutter nach der einen oder andern Seite einen Widerhalt finden muss. Die Scheibe *P*₁ enthält sechs Löcher, und in sie greifen sechs Stahlstifte, welche auf der untern Seite der *P*₁ gleichen Scheibe *Q*₁ angebracht sind; einer Drehung von *Q*₁ mit Hülfe der Griffe *QQ* folgt somit auch die Mutter. Der Ring *UU* verbietet, diese

Bewegung weiter als über 120° auszuführen, hier wird sie durch einen Anschlag begrenzt; indem aber mittelst der Handgriffe *QQ* die Zapfen aus der Scheibe *P*₁ herausgehoben und nach einer Rückwärtsdrehung von *Q* um 120° wieder eingesetzt werden, kann man die Drehung, wenngleich mit kurzen Unterbrechungen, stetig weiterführen. Durch etwa 10 Drittel-Drehungen kann man allmählich und ohne Erschütterungen die Federspannung um etwa 2,5 kg steigern oder vermindern.

Der Gang der Beobachtung ist durch die beschriebene Einrichtung des Apparates vorgezeichnet.

Das in die Fassungen eingekittete Stäbchen (vgl. Fig. 6) wird auf dem Bügel *b* aufgehängt und der Bügel auf die Träger *TT* gelegt, während zugleich der Haken *h* in die untere Fassung greift. Nun wird die Feder leicht gespannt, sodass alle Theile fest zusammenhängen und bei der Bewegung kein Abgleiten stattfinden kann. Sodann wird der Zerreißungsapparat in den Recipienten eingeführt, dieser geschlossen und der Druck gesteigert, darauf die Feder durch Drehung der Mutter *P* (vgl. Fig. 8) immer stärker gespannt, bis das Stäbchen reisst, was von aussen durch den schwirrenden Ton der zurückschnellenden Feder gut wahrzunehmen ist. Hierauf wird sogleich die Feder durch Rückwärtsdrehen der Mutter *P* wieder entspannt, um sie nicht unnöthig anzustrengen, sodann die Verbindung mit der Bombe unterbrochen und die mit der Luft hergestellt, der Zerreißungsapparat aus dem Recipienten genommen und die Ablesung gemacht. Vom Beginn des Spannens der Feder bis zum Zerreißen des Stäbchens verfliest nur der Bruchtheil einer Minute und die ganze Beobachtung ist so bequem und sicher, dass anscheinend nichts zu wünschen bleibt.

Die zuerst beobachtete Substanz war Steinsalz, und zwar in Stäben, deren Flächen sämtlich Würfelflächen parallel lagen. Nach der trefflichen Uebereinstimmung, welche diese Präparate bei den früheren Zerreißungsversuchen geliefert hatten¹⁾, glaubte ich auf sehr sichere Resultate rechnen zu können.

Die Präparate, wie früher von Herrn Dr. W. Steeg und Reuter in Homburg gearbeitet, waren der bequemeren Her-

1) A. Sella und W. Voigt, Gött. Nachr. No. 14. p. 501. 1892.

stellung wegen kürzer und weniger hohlgeschliffen, als bei den früheren Versuchen, rissen aber trotzdem fast immer sehr nahe an der dünnsten Stelle. Um sie vor der Wirkung des anscheinend mit der Kohlensäure aus der Bombe in den Recipienten einströmenden Wasserdampfes zu schützen, wurde die freie Partie mit einem Staniolstreifen dicht umwickelt. Aber trotz aller Vorsicht liess sich die frühere Uebereinstimmung der Resultate, sowohl, wenn der Zerreiassungsapparat in Luft bei Atmosphärendruck, als im Recipienten benutzt wurde, längst nicht erreichen. Eine zweite Serie von Stäben gab noch mehr wechselnde Resultate, aber zugleich auch Aufschluss wenigstens über eine der Ursachen der Abweichungen.

Die Präparate zeigten zum Theil im polarisirten Lichte deutliche Doppelbrechung, theils in Schichten, welche sie parallel mit Granatoöderflächen ganz durchsetzten, theils in unbestimmten Bereichen, welche sich längs der hohlgeschliffenen Flächen erstreckten. Erstere mochten von dem etwas gestörten Material, letztere, die anscheinend beim Zerreiassen verschwanden, von Druck und Erwärmung bei der Bearbeitung herrühren. Alle Präparate aber, bei denen diese, namentlich aber die letztere Art von Störungen in erheblicher Stärke sichtbar waren, gaben eine ganz auffallend grosse Tragfähigkeit und zeigten fast ausnahmslos völlig oder theilweise matte Spaltungsflächen, Dass die Tragfähigkeit durch diese Störungen vergrössert wird, ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, dass die benutzte Orientierung der Präparate der *geringsten* Zugfestigkeit entspricht.

Herr Reuter hat auf meine Bitte eine dritte Serie dieser Präparate aus bestem Material und mit grösster Vorsicht angefertigt, welche im Polarisationsapparat nur geringe Störungen zeigten. Dieselben haben erheblich bessere Resultate, nämlich nach der Seite zu grösser, wie zu kleiner Zugfestigkeiten geringere Abweichungen ergeben, aber immer noch nicht die frühere Uebereinstimmung geliefert. Es bleibt die Möglichkeit, dass die geringe Länge der Präparate hier von Einfluss gewesen ist, in Folge deren sich vielleicht von den befestigten Enden her bis zur Zerreiassungsstelle die Ausgleichung der Spannungen über den Querschnitt nicht genügend vollzogen hatte. Dass die von der früheren abweichende Methode, die

Zugkraft hervorzubringen, einen Einfluss geübt hätte, ist nicht wohl denkbar, da die Spannung der Feder durchaus ruhig und gleichmässig geschah.

Immerhin ist durch die grosse Anzahl der angestellten Beobachtungen trotz ihrer Abweichungen ein Resultat vollständig sicher gestellt, welches von fundamentaler Bedeutung ist:

Bei dem gleichförmig dilatirten Prisma ist weder der Betrag der Dilatation, noch der Spannung normal zur Trennungsfläche für das Zerreißen massgebend.

Zur Begründung dieser Behauptung verweise ich auf die folgenden Beobachtungsergebnisse. Die Zusammenstellung enthält für jedes Stäbchen den Querschnitt Q , die Spannung S der Feder in Grammen, bei welcher das Zerreißen eintrat, den hiervon auf den Quadratmillimeter des Querschnitts kommenden Betrag S/Q , endlich den am Manometer abgelesenen Gas-Überdruck D ebenfalls in Grammen pro Quadratmillimeter.

I. Beobachtungen in Luft.

Nr.	Q	S	S/Q	D
1	7,81	5740	740	0
2	7,67	3450	450	0
3	7,53	4930	660	0
4	8,21	3600	440	0
5	8,00	3370	420	0
6	7,74	3470	450	0
7	7,39	4120	560	0
8	7,32	3590	490	0
9	7,30	3800	520	0
10	7,40	4830	650	0
11	7,45	4680	630	0
12	7,07	5490	770	0
13	7,09	5190	730	0

Mittelwerth $S/Q = 578 \pm 36$ bei $D = 0$.

Der Zahlwerth stimmt befriedigend mit dem von A. Sella und mir vor einem Jahre mitgetheilten.¹⁾

II. Beobachtungen im Recipienten.

Nr.	Q	S	S/Q	D
1	8,23	5540	670	316
2	7,55	3120	420	486
3	7,85	5640	720	532
4	8,26	3340	410	548
5	8,11	3670	450	539
6	4,27	3400	510	530

1) A. Sella, l. c. p. 501.

Nr.	Q	S	S/Q	D
7	7,66	5970	780	539
8	7,70	5570	720	530
9	7,81	5170	660	549
10	7,06	3420	480	502
11	7,16	4310	600	514
12	7,66	4320	560	492
13	7,56	3750	500	520
14	7,48	4340	580	508
15	7,45	4150	560	569
16	6,88	3550	520	530
17	7,00	3670	530	560
18	7,25	3450	480	543
19	7,07	4300	610	539
20	7,33	3250	440	521
21	7,27	3570	490	511
22	7,20	5650	780	550

Mittelwerth $S/Q = 562 \pm 18$ bei $D = 519$.

Ausgeschlossen sind von der Zusammenstellung der Resultate nur 2 (auf die 13 der I. Reihe) resp. 3 (auf die 22 der II. Reihe), welche mit Stäbchen erhalten waren, die jene oben erwähnten Störungen am grellsten zeigten, während angenommen wurde, dass die minder gestörten in ihrer Einwirkung auf das Endresultat durch die hier und da vorhandenen kleinen Scharten und Einschlüsse, die eine Schwächung der Präparate veranlassen mussten, compensirt würden. Sie ergaben S/Q resp. gleich 890, 850, 910, 890, 890, hätten also die absoluten Werthe obiger Mittel nur sehr wenig, die relativen gar nicht geändert.

Aus den obigen Zahlen folgt, da bei den Beobachtungen im Recipienten der Zug der Feder, vermindert um den Druck des Gases, die Spannung im Innern des Stäbchens bestimmt, als Werth der Grenzspannung

$$\text{in Luft } \bar{p} = 580$$

$$\text{im Recipienten } \bar{p} = 40.$$

Was die Längsdilatation betrifft, so gibt hier Formel (1)

$$x_z = s \left(\frac{S}{Q} - D \right) - 2 s_1 D,$$

also, da bei Steinsalz sehr nahe $s_1 = -\frac{1}{4}s$ ist,

$$x_z = s \left(\frac{S}{Q} - \frac{D}{2} \right).$$

Setzt man $\bar{x}_z/\bar{s} = l$, so wird

$$\text{im Recipienten } \bar{l} = 300.$$

$$\text{in Luft } \bar{l} = 580,$$

Es ist also bei den beiden Beobachtungen sowohl die Grenzspannung, als die Grenzdilatation so stark verschieden, dass weder die eine noch die andere für den Moment des Zerreißens charakteristisch sein kann.

Die enormen Differenzen durch Fehlerquellen zu erklären, kann als ganz unmöglich bezeichnet werden.

Die Stahlfeder F , durch welche die Spannung hervorgebracht und gemessen wird, erleidet durch den allseitigen Druck eine minimale Verkleinerung; fast die gleiche aber auch der Massstab, und sonach bleibt dieser Umstand unwirksam.

Die Elasticität der Feder ändert sich durch den Druck nicht, da bei Stahl bis zu viel höheren Inanspruchnahmen hin die Deformationen lineäre Functionen der Kräfte sind, verschiedene Systeme von Kräften sich also einfach superponiren.

An eine directe Einwirkung der Kohlensäure auf die Festigkeit des Steinsalzes darf wohl nicht gedacht werden; die ganze Beobachtung dauerte wenige Minuten, und schliesslich war die Politur der Steinsalzpräparate so vollkommen, als zuvor.

Das obige *negative* Resultat scheint mir sonach durch die Beobachtungen unwiderleglich festgestellt zu sein; ein *positives* zu erschliessen, reichen die Zahlen noch nicht aus, einmal ihrer kleinen Anzahl, und sodann ihrer geringen Genauigkeit wegen.

Ich will aber doch hervorheben, dass die merkwürdige Thatsache, dass im Recipienten, wie in der Luft, *die gleiche Federspannung S/Q pro Quadratmillimeter Querschnitt* ausreichte, um das Zerreißen zu bewirken, auch wenn sie sich bei anderen Substanzen bestätigen sollte, doch kein allgemeines Kriterium für den Eintritt des Zerreißens an die Hand gibt. Es würde daraus zwar für alle Fälle, wo die Querdrucke Y_y und Z_z unter einander gleich sind, gefolgert werden dürfen, dass

$$K = -\bar{X}_z + \bar{Y}_y$$

die Bedingung für die Trennung darstellt, aber für den Fall, dass Y_y und Z_z verschieden sind, würde man nichts daraus schliessen können.

Die Einführung der Zerreißungsbedingung (3)

$$K = -\bar{X}_z + \alpha(\bar{Y}_y + \bar{Z}_z)$$

würde mit den obigen Werthen nahezu

$$K = 580, \quad \alpha = 0,5$$

ergeben, woraus nach dem p. 46 Gesagten zu schliessen wäre, dass durch *allseitig gleichen* Zug Steinsalz nur sehr schwer zu zerreißen ist.

Die Richtigkeit jenes, nach Widerlegung der gebräuchlichen, denkbar einfachsten allgemeineren Kriteriums würde sich prüfen lassen, wenn es gelänge, ein Steinsalzprisma von der benutzten Orientirung durch einen einseitigen gleichförmigen Druck D_0 parallel Y so zu zertrümmern, dass die Bruchfläche normal zur X -Axe liegt. Dann nimmt jenes Kriterium die Form (3'')

$$K = \alpha D_0$$

an. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche haben nicht zum Ziele geführt, weil das Steinsalz, welches, wie directe Messungen der Querschnitte der zerrissenen Stäbchen gezeigt haben, einer reinen *Zugkraft* gegenüber nicht merklich plastisch ist, diese Eigenschaft einem *Druck* gegenüber in sehr hohem Maasse besitzt.¹⁾

Bei diesen Beobachtungen war die Hauptschwierigkeit, den ausgeübten rein normalen Druck gleichförmig über den Querschnitt zu vertheilen. Die Armirung der Endflächen eines gepressten, kurzen Prismas mit Bleiplatten erwies sich als gänzlich unbrauchbar; die ersten Sprünge traten bei sehr kleinen Drucken auf, und die schliessliche Gestalt des Präparates zeigte deutlich, dass die Bleiarmirung die Querdilatation der letzten Querschnitte sehr beeinträchtigt hatte.

Ich habe deshalb versucht, bei dem Zerdrücken das analoge Princip anzuwenden, wie beim Zerreißen, nämlich durch Benutzung längerer, in der Mitte hohl geschliffener Stäbe zu bewirken, dass an der schwächsten Stelle, wo das Zerreißen beginnt, die Drucke infolge der beträchtlichen Entfernung von den Befestigungsstellen sich gleichmässig über den Querschnitt vertheilen. Hierbei waren eigene Kunstgriffe anzuwenden, um ein Zerknicken der Stäbe durch eintretende Biegungen zu vermeiden, die aber, wie es scheint, ihren Zweck erfüllt haben. Ich werde über dieselben später berichten, wenn Beobach-

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 45. p. 289. 1892.

tungen mit günstigerem Materiale vorliegen. Hier sei nur bemerkt, dass die Steinsalzstäbe auf der von den Fassungen freien Partie bei einseitigem Druck sich ganz ausserordentlich — wohl bis auf $\frac{6}{4}$ der ursprünglichen Querdimensionen — dauernd verdickten, bevor der erste Längssprung auftrat. Die Beobachtung im polarisirten Lichte zeigte das ursprünglich ganz homogene Präparat schliesslich von unzähligen stark doppelbrechenden feinen Schichten parallel Granatoöderflächen durchsetzt, welche offenbar durch Schiebungen längs dieser Flächen entstanden waren. Die Substanz war sonach ganz verändert, und die Belastung, bei welcher der erste feine Längssprung — überdies noch nahe an der einen Fassung — auftrat, konnte daher nicht mit den obigen Beobachtungen zu theoretischen Schlüssen combinirt werden.

Diese störende Eigenschaft des Steinsalzes macht das Material zu weiteren entscheidenden Beobachtungen unbrauchbar, und ich bin mit Vorarbeiten beschäftigt, ein besseres zu erhalten. Nach dem p. 46 Gesagten ist es keineswegs leicht, ein völlig brauchbares zu gewinnen, da seine Zerreisungsfestigkeit eine ziemlich kleine Grösse nicht überschreiten darf; eben deshalb ist es nicht abzusehen, bis zu welchem Termin Beobachtungen vorliegen können, welche die obigen entscheidenden *negativen* Resultate nach der *positiven* Seite hin ergänzen. So sehe ich mich veranlasst, Vorstehendes als einen ersten Beitrag zur Lösung der fundamentalen Frage nach den Bedingungen der Festigkeit einer homogen deformirten Substanz schon jetzt zu veröffentlichen.

Göttingen, Juni 1893.

4. Ueber die mit der Vermischung concentrirter Lösungen verbundene Aenderung der freien Energie; von W. Nernst.¹⁾

Die Beantwortung der Frage, wie gross die maximale äussere Arbeit ist, die beim Hinzufügen von reinem Lösungsmittel zu einer verdünnten Lösung gewonnen werden kann, bildet zweifellos den Cardinalpunkt der modernen Lösungstheorie; van't Hoff, der dies Problem nach mehrfacher Seite hin behandelte, gelangte bekanntlich zu dem Ergebniss, dass jene Arbeitsgrösse sehr einfach aus dem osmotischen Druck der Lösung zu berechnen ist.

Für diesen osmotischen Drucke fand man (rein empirisch) einige allgemeine Gesetze; ihre Einfachheit wurde von van't Hoff so ungemein glücklich durch die (natürlich hypothetische) Uebertragung der Regel von Avogadro auf die verdünnten Lösungen erklärt; scheinbare Abweichungen fanden durch Annahme von Dissociation oder Polymerisation eine befriedigende Erklärung; ja die Deutung dieser anfänglich befremdenden Abweichungen rückte die Fruchtbarkeit jener Hypothese erst in ein helles Licht.

Im Folgenden wollen wir uns mit der Frage beschäftigen *welches ist die maximale Arbeit, die bei Vermischung zweier concentrirter Lösungen des gleichen Lösungsmittels aber von verschiedenem Gehalt gewonnen werden kann?* Das wesentliche Resultat dieser Untersuchung besteht darin, dass in solchen Fällen häufig *die damit verbundene Wärmeentwicklung jener Arbeitsgrösse gleich ist*, oder dass häufig *die Aenderungen der freien Energie*, wie wir mit v. Helmholtz jene maximale

1) Es war ursprünglich meine Absicht, die in dieser bereits in den „Göttingen Nachrichten“ Nr. 12 vom Jahre 1892 veröffentlichten Notiz gezogenen Folgerungen nach der experimentellen Seite hin weiter zu verfolgen. Da ich jedoch durch anderweitige Untersuchungen zu sehr beansprucht diesen Plan aufgeben muss, erlaube ich mir die Notiz unverändert den Lesern der Annalen vorzulegen; nur einige erläuternde Anmerkungen sind hinzugefügt.

Arbeit kurz bezeichnen wollen, mit denen der Gesamtenergie zusammenfallen.

Die Aufgabe, die maximale Arbeit zu berechnen, welche bei Vermischung zweier verschiedener beliebig concentrirter Lösungen gewonnen werden kann, ist gelöst, wenn man den Vorgang reversibel leitet und messend verfolgt; man kann die Vermischung auf verschiedene Weise, z. B. durch *isotherme Destillation*, durch *electrolytische Ueberführung*, durch *auswählende Löslichkeit etc.* isotherm und reversibel vollziehen und es reducirt sich dann die experimentelle Bestimmung auf Messungen des *Dampfdrucks*, der *electromotorischen Kraft*, der *Löslichkeit der Componenten des Gemisches in einem beliebigen Lösungsmittel*, u. dgl.

Die Messung der thermischen Begleiterscheinungen kann entweder direct vollzogen oder aber es können jene nach dem zweiten Hauptsatze aus der Aenderung der maximalen Arbeit mit der Temperatur thermodynamisch berechnet werden; der Satz, dass beide Methoden identische Resultate liefern, wird vielleicht von gewissen Gegnern der modernen Lösungstheorie bezweifelt werden, die den zweiten Hauptsatz (jedenfalls absichtlich) zu ignoriren pflegen, mag aber trotzdem hier als unzweifelhaftes, empirisch gewonnenes Factum Verwendung finden.

Bei v. Helmholtz¹⁾ findet sich die Angabe, dass die electromotorische Kraft zweier gegeneinander geschalteter und mit verschiedenen concentrirten Zinkchloridlösungen beschickter Calomelelemente von der Temperatur so gut wie unabhängig ist; bei Anwendung zweier Lösungen, die auf 1 g ZnCl_2 bez. 0,8 und 9,1992 g H_2O , oder demgemäss auf 1 Mol. ZnCl_2 5,844 bez. 69,52 Mol. H_2O enthielten, betrug die electromotorische Kraft der beiden gegeneinander geschalteten Elemente 0,11541 Volt bei 17,7 bis 21° und 0,11569 Volt bei 35,1 bis 36,1°.

Würde die electromotorische Kraft absolut unveränderlich mit der Temperatur sein, so müsste nach der Formel von v. Helmholtz:

$$E - Q = T \frac{\partial E}{\partial T} = 0,$$

1) v. Helmholtz, Ges. Abh. II, p. 991; Sitzungsber. d. Berl. Akad. vom 27. Juli 1882.

d. h. die electromotorische Kraft E würde gleich der Wärmetönung Q des galvanischen Systems sein; da nun der stromerzeugende Prozess hier in nichts anderem als Concentrationsänderungen der beiden electrolytischen Lösungen besteht, so folgt schon aus obiger Beobachtung, dass die Aenderungen der Gesamtenergie, welche mit dem Vermischen zweier concentrirter ZnCl_2 -Lösungen verbunden sind, mit denen der freien Energie nahe zusammenfallen.

v. Helmholtz selber hat diesen Schluss aus seiner Beobachtung nicht gezogen, sondern bemerkt nur, dass Wasserzusatz zu ZnCl_2 -Lösungen Wärme entwickeln muss, was übrigens Thomsen's¹⁾ Messungen bestätigen und natürlich aus dem obigen Satze gleichfalls folgt; wir wollen nunmehr zusehen, wie genau er in diesem Falle gelten muss.

Zur Berechnung der Wärmetönung Q unseres galvanischen Systems denken wir uns zwei electrochemische Aequivalente durch die beiden gegeneinander geschalteten Elemente hindurchgeschickt; dann werden in dem einen 1 Mol. Zink sich lösen und 2 Mol. Calomel reducirt werden, während im andern 1 Mol. Zink ausfallen und 2 Mol. Calomel sich bilden werden; der stromliefernde Prozess besteht also darin, dass 1 Mol. ZnCl_2 aus der concentrirteren Lösung in die verdünntere transportirt wird.

Letzteren Vorgang können wir uns aber auch in der Weise vollzogen denken, dass der Lösung I diejenige Menge entzogen wird, die 1 Mol. ZnCl_2 enthält, worauf die Trennung in Salz und Wasser erfolgt; der thermische Effekt dieser Trennung beträgt $W(x_1)$, wenn die Lösung auf 1 Mol. ZnCl_2 x_1 Moleküle H_2O enthält und wir unter $W(x_1)$ die Auflösungswärme eines Mol. ZnCl_2 in x_1 Molekülen H_2O verstehen. Die freigewordenen x_1 Mol. Wasser werden der Lösung, deren Menge wir uns so gross denken müssen, dass ihre Concentration durch Entziehung von 1 ZnCl_2 nicht merklich geändert wird, wieder beigemischt, was einem thermischen Effekte von

$$x_1 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)_{x=x_1}$$

entspricht.

1) Thomsen, Thermochem. Unters. 3. p. 89. 1883.

Somit beträgt der thermische Gesamteffekt

$$x_1 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)_{x=x_1} - W(x_1).$$

Für die Lösung II beträgt die Wärmetönung des entsprechenden Vorganges

$$x_2 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)_{x=x_2} - W(x_2)$$

und die Differenz

$$W(x_2) - W(x_1) + x_1 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)_{x=x_1} - x_2 \left(\frac{\partial W(x)}{\partial x} \right)_{x=x_2} - Q$$

entspricht der gesuchten Wärmetönung.

Leider liegen nicht genügend zahlreiche Beobachtungen über die Verdünnungswärme von Zinkchlorid vor, um die einzelnen Summanden obigen Ausdrucks mit hinreichender Genauigkeit berechnen zu können; immerhin zeigte sich bei annähernder Berechnung der Zahlen Thomsen's auch auf diesem Wege, dass Q und E jedenfalls nicht erheblich verschieden sein können.

Bis zu welcher Genauigkeit durch die obigen Messungen von v. Helmholtz die Gleichheit von Q und E bewiesen ist, kann leicht entschieden werden; aus den Werthen von E ist zu schliessen, dass $\partial E / \partial T$ jedenfalls kleiner als 0,00002, und somit

$$E - Q < 0,006 \text{ Volt}$$

ist; da E 0,115 Volt beträgt, so können E und Q höchstens etwa 5 Proc. verschieden sein.

Bis zum gleichen Grade der Genauigkeit ist dadurch bewiesen, dass die beim Vermischen stark concentrirter Zinkchloridlösungen auftretenden Wärmeerscheinungen gleichzeitig die maximale Arbeit angeben, welche bei diesem Vorgang gewonnen werden kann, dass mit anderen Worten die Aenderungen der Gesamtenergie, mit denen der freien Energie (nahe) identisch sind; leitet man den Vorgang reversibel, so dass also das System die maximale Arbeit nach aussen leistet, so findet im Innern keine (beträchtliche) Wärmeerscheinung statt.

Eine noch schärfere Bestätigung des obigen Satzes können wir den Messungen Jahn's¹⁾ entnehmen, welcher für die electrische (d. h. freie) Energie E und für die chemische Wärme Q ,

1) Jahn, Wied. Ann. 28. p. 21. 1886.

beide Werthe gemessen in g-Cal., nachstehender beider galvanischer Combinationen folgende Werthe durch directe Messung ermittelte:

Ag AgCl ZnCl ₂ + 50 H ₂ O Zn....	46896	49082
Ag AgCl ZnCl ₂ + 25 H ₂ O Zn....	44908	47147
Diff. 1988 1935		

Die Gleichheit der beiden Differenzen von E und Q beweist, dass die beim Vermischen der beiden obigen Zinkchloridlösungen auftretende Wärmeentwicklung ganz oder wenigstens fast ganz in äussere Arbeit umgesetzt werden kann; dementsprechend ist die electromotorische Kraft der beiden gegeneinander geschalteten Elemente von der Temperatur fast unabhängig oder es besitzen mit anderen Worten die beiden Elemente den gleichen Temperaturcoefficienten ($-0,00021$ und $-0,000202$ nach Jahn), was mit der oben mitgetheilten Beobachtung von v. Helmholtz im Einklange sich befindet.

Zur weiteren Prüfung der Frage, inwieweit die Verdünnungswärme mit der bei der Verdünnung zu gewinnenden maximalen Arbeit zusammenfällt, können die von Regnault¹⁾ auf die Dampfspannungen und von Thomsen²⁾ auf die Verdünnungswärme untersuchten Gemische von Schwefelsäure und Wasser dienen. Wenn die Dampfspannung zweier Gemische bei der absoluten Temperatur T p_1 und p_2 beträgt, so bedarf es, um 1 g-Molecul H₂O aus dem einen in das andere zu transportiren bekanntlich der Arbeit

$$R T n \ln \frac{p_2}{p_1};$$

R , die Gasconstante, beträgt 2,00, wenn wir die Arbeit in g-Cal. ausdrücken³⁾; die Mengen der beiden Gemische werden natürlich wieder so gross angenommen, dass durch Entziehung von 1 Molecul Wasser keine merkliche Aenderung der Zusammensetzung erfolgt. Die Wärmetönung des Vorganges beträgt

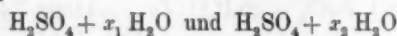
1) Regnault, Ann. chim. phys. (3) 15. p. 179. 1845; Tabellen von Landolt und Börnstein p. 22.

2) Thomsen, Thermochem. Unters. 3. p. 34.

3) Genauer ist, wie jetzt wohl sicher feststeht (vgl. meine „Theoretische Chemie“ p. 40. 1893) $R = 1,980$ zu setzen, wenn als Einheit die Calorie bei 15° gewählt wird. Für obige Rechnungen ist die Differenz indessen unwesentlich.

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_{x=x_2} - \left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)_{x=x_1}$$

wenn W die Auflösungswärme von 1 Mol. H_2SO_4 in x Mol H_2O bedeutet und die Zusammensetzung der beiden Gemische durch die Formeln



gegeben ist.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Berechnung; in der ersten Columnne befinden sich die Anzahl x Mol. H_2O , die auf ein Mol. H_2SO_4 kommen, in der zweiten die bei $T=273+18$ gemessenen Dampfspannungen p der von Regnault untersuchten Lösungen, ausgedrückt in mm Hg; in der dritten die Werthe der maximalen Arbeit

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1340 \log \frac{p_2}{p_1}$$

und in der vierten die Werthe von $\partial W / \partial x$, berechnet aus der von Thomsen gegebenen Formel

$$W = \frac{17860x}{x+1,8}$$

und somit

$$\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{32150}{(x+1,8)^2}$$

Tabelle I.

x	p	$1340 \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial W}{\partial x}$	Diff.
1	0,144	971	4101	1874
2	0,765	554	2227	832
3	1,982	291	1395	439
4	3,270	250	955	261
5	5,107	222	695	280
7	7,495	144	415	140
9	9,586	71	275	79
11	10,885	94	196	105
17	12,820	104	91	91
∞	15,830		0	

Wenn die beim Vermischen concentrirter Schwefelsäurelösungen auftretende Wärmeentwicklung der gleichzeitigen Aenderung der freien Energie entspräche, müssten die in der gleichen Horizontalen befindlichen Zahlen der dritten und fünften Columnne einander gleich sein; diese Forderung ist in

dem Intervall von $x = 4$ bis $x = 17$ wenigstens annähernd erfüllt. Hingegen stossen wir im Intervall von $x = 1$ bis $x = 4$ auf sehr bedeutende Abweichungen, die entschieden gegen obigen Satz sprechen.

Allein hier muss daran erinnert werden, dass gerade bei den Gemischen $x = 1$ bis $x = 4$ Kirchhoff's¹⁾ Berechnung der Dampfspannung äussert mangelhafte Uebereinstimmung mit der Beobachtung ergab. Mit Hülfe der bekannten Beziehung, welche die Aenderung der relativen Dampfspannung einer Lösung mit der Temperatur aus der Verdünnungswärme zu berechnen erlaubt, und als eine unmittelbare Consequenz des zweiten Hauptsatzes von Kirchhoff erhalten wurde, versuchte man aus der bei 50° gemessenen Dampfspannung obiger Gemische diejenige bei niederen Temperaturen abzuleiten, was ziemlich gut bei den verdünnteren gelang, aber gerade bei den drei concentrirtesten Gemischen zu sehr schlecht stimmenden Zahlen führte, wie folgende kleine Tabelle z. B. beweist:

t	Regnault	p	Kirchhoff
$8,48^\circ$	0,11		0,02
$16,83^\circ$	0,14		0,04
$25,09^\circ$	0,17		0,08

Zwei Umstände scheinen es, wie R. von Helmholtz²⁾ bemerkt, veranlasst zu haben, dass die Werthe Regnault's nicht unbeträchtlich höher sind, als der Druck des Wasserdampfes jener Gemische in Wirklichkeit beträgt; erstens wurde von Regnault die Spannung des Schwefelsäuredampfes, deren Betrag sich nur mittelst gleichzeitiger Analyse des von den Gemischen entsandten Dampfes feststellen liesse, und zweitens weil die Lösungen nicht ausgekocht werden durften, eine schwache Luftspannung mitgemessen. Beide Ursachen wirken vergrössernd auf die Werthe von p und zwar um so stärker, je concentrirter das Gemisch ist. Aus diesen Gründen muss die Frage, inwieweit die Wärmeentwicklung beim Vermischen sehr concentrirter Schwefelsäuregemische sich in äussere Arbeit umsetzen lässt, vor der Hand noch als eine offene betrachtet werden.

Die Dampfspannungen einiger Schwefelsäurelösungen sind

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. 104. (1856); Ges. Abh. p. 492.

2) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 27. p. 542. 1886.

bei 100° von Tammann¹⁾ gemessen worden; wenn wirklich bei der Vermischung zweier concentrirter Gemische die Aenderungen der Gesamtenergie mit denen der freien Energie zusammenfallen, so muss die Aenderung der freien Energie von der Temperatur unabhängig sein und demgemäss auch aus bei 100° angestellten Messungen berechnet mit der bei 18° bestimmten entsprechenden Aenderung der Gesamtenergie übereinstimmen.

Die Prüfung dieser Frage enthält die Tabelle II, welche genau so angeordnet ist wie Tabelle I; nur ist in dem Ausdruck

$$R T \ln \frac{p_2}{p_1}$$

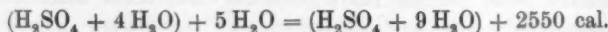
T nunmehr natürlich gleich 373° zu setzen.

Tabelle II.

x	p	$1718 \log \frac{p_2}{p_1}$	$\frac{\partial W}{\partial x}$	Diff.
6,94	416,8		421	
7,94	464,0	80,0	339	82
9,26	513,0	74,9	263	76
11,11	561,6	67,6	193	70
13,89	612,0	64,1	130,5	62,5
18,52	656,0	51,7	78,0	55,5
27,78	697,2	55,7	36,0	41,2
55,56	733,5	38,0	9,8	25,0
111,1	747,1	13,7	2,5	7,3
∞	760,0	11,0	0,0	2,5

Die gute Uebereinstimmung der Zahlen der dritten und fünften Columnne, die sich auf das Intervall von $x = 6,94$ bis $x = 18,52$ erstreckt, spricht entschieden dafür, dass hier die Aenderungen der Gesamtenergie mit denen der freien Energie zusammenfallen.

Wenn dies strenge gilt, so sind, wie schon hervorgehoben, letztere von der Temperatur unabhängig; also müssten es auch die ersteren sein. Thatsächlich finden wir denn auch, dass die Verdünnungswärme concentrirter Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur so gut wie garnicht sich ändert. Betrachten wir z. B. die Reaction



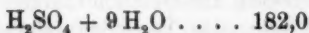
so beträgt nach Thomsen²⁾ die Wärmecapacität von

1) Tammann, Mem. d. Petersburger Akad. 32. Nr. 9. p. 74. 1887.

2) Ostwald, Allg. Chemie. 2. Aufl. 1. p. 596.

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	92,7
$5 \text{H}_2\text{O}$	90
Summe	182,7

und von



somit ändert sich die Wärmetönung obiger Reaction nur um 0,7, also etwa 0,3 Promille pro Grad.

Davon übrigens, dass ganz allgemein die Wärmetönung beim Mischen concentrirter Lösungen der gleichzeitigen Aenderung der freien Energie gleich sei, kann nicht die Rede sein; schon die Existenz von Lösungen, die beim Verdünnen Wärme absorbiren, also an Gesamtenergie zunehmen, spricht entschieden dagegen, weil bei der Verdünnung als einem von selbst eintretenden Vorgange die freie Energie stets abnimmt. Freilich wäre möglich, dass hier die Erkenntnis eines allgemeinen Satzes durch anderweitige Nebenerscheinungen ähnlich verdunkelt wird, wie z. B. die Dissociationserscheinungen der Salze lange die Erkenntnis des Gesetzes der molecularen Gefrierpunktserniedrigung verhinderten.

Ein allgemeiner Satz, dessen Zusammenhang mit den Früheren sofort ersichtlich ist, lässt sich jedoch jetzt schon erkennen. Die Abweichungen, welche die Dampfdruck- oder Gefrierpunktserniedrigungen starker Lösungen (1 bis 5 Moleküle auf 1000 g Wasser) von einfacher Proportionalität mit der hinzugefügten Molekülzahl aufweisen, stehen im engen Zusammenhange mit der Verdünnungswärme; bei Stoffen mit erheblicher positiver Verdünnungswärme (wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOK , CaCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , ZnN_2O_6) wächst die Dampfspannungserniedrigung schneller, bei Stoffen mit erheblicher negativer Verdünnungswärme (wie NaNO_3 , NH_4NO_3 , Na_2SO_4) aber langsamer, als der hinzugefügten Molekülzahl proportional. Zur Prüfung dieses Satzes eignet sich besonders das reichhaltige Beobachtungsmaterial Tammann's. Es ist mir nicht bekannt, dass auf diesen Zusammenhang bereits hingewiesen worden ist, welcher sich als nothwendige Consequenz der Anschauung ergibt, dass positive Verdünnungswärme frei verwandelbar sei¹⁾.

1) Negative Verdünnungswärme wirkt nach dem Obigen verkleinernd auf die Aenderung der freien Energie bei Vermischung concentrirter Lösungen ein; also wenigstens theilweise muss sie von der Natur der freien Energie sein.

Nachdem durch vorstehende Betrachtungen die Existenz von Lösungen ausser Zweifel gesetzt ist, bei denen die Aenderungen der freien Energie, welche mit ihrer Vermischung verbunden sind, mit denen der Gesamtenergie zusammenfallen, mag es gestattet sein, das Verhalten solcher Gemische mit einigen Worten zu charakterisiren.

Mit Hülfe der bereits benutzten und einiger weiterer, leicht abzuleitender Formeln wird es ermöglicht, osmotischen Druck, Dampfspannung, Gefrierpunkt, Siedepunkt, Löslichkeit und electromotorisches Verhalten derartiger Lösungen aus der Verdünnungswärme zu berechnen; die Formeln sind von ähnlicher Durchsichtigkeit, wie die der idealen verdünnten Lösungen, indem die Rolle des osmotischen Druckes in der Theorie der verdünnten Lösungen bei den concentrirten gleichsam von der Verdünnungswärme übernommen wird; ich schlage daher vor, ein homogenes Gemisch zweier Stoffe, bei dem die maximale Arbeit, die bei Aenderung seiner Zusammensetzung zu gewinnen ist, durch die begleitenden Wärmeerscheinungen gemessen wird, als „eine ideale concentrirte Lösung“ zu bezeichnen.

Das Verhalten der idealen concentrirten Lösungen steht in einer eigenthümlichen Reciprocität zu dem der idealen verdünnten Lösungen; der Logarithmus des Verhältnisses der Dampfspannungen zweier idealer concentrirter Lösungen (z. B. zweier Schwefelsäuregemische) ist der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, derjenige zweier idealer verdünnter Lösungen (z. B. zweier verdünnter Rohrzuckerlösungen) aber von der Temperatur unabhängig; gewinnt man die maximale äussere Arbeit bei der Vermischung zweier idealer concentrirter Lösungen, so ändert sich die Temperatur der letzteren nicht, thut man das gleiche bei der Vermischung zweier idealer verdünnter Lösungen, so geben sie so viel Wärme ab, als der geleisteten Arbeit äquivalent ist; die Aenderungen der Gesamtenergie, welche die Aenderung der Zusammensetzung einer idealen concentrirten Lösung begleiten, sind beträchtlich, während sie Null sind bei idealen verdünnten Lösungen; die gleichzeitigen Aenderungen der freien Energie sind bei den idealen concentrirten Lösungen gleich denen der Gesamtenergie und von der Temperatur unabhängig, während sie der absoluten Temperatur proportional sind bei den idealen verdünnten Lösungen.

Durch Aenderung der Zusammensetzung ist es stets möglich, aus einer idealen concentrirten eine ideale verdünnte Lösung herzustellen (ob auch umgekehrt, ist sehr zweifelhaft); eine für die Theorie der Lösungen wichtige Aufgabe dürfte es sein, das *Uebergangsstadium* einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Ich möchte zum Schluss darauf hinweisen, dass die Concentrationsänderungen der idealen verdünnten und der idealen concentrirten Lösungen vom energetischen Standpunkte aus als Repräsentanten zweier Gattungen von Ereignissen anzusehen sind, die hervorstechende Eigenthümlichkeiten aufweisen, und zwar besteht das charakteristische der einen Gattung von Vorgängen eben darin, dass die Aenderung der Gesamtenergie verschwindend ist gegen die Aenderung der freien Energie; zu dieser Gattung von Vorgängen gehören ausser der Vermischung verdünnter Lösungen des gleichen Lösungsmittels noch die Ausdehnung eines idealen Gases sowie die Vermischung zweier Gase. Das Charakteristische der zweiten Gattung von Vorgängen offenbart sich darin, dass bei ihnen Aenderung der Gesamtenergie mit derjenigen der freien Energie zusammenfällt; ausser der Vermischung gewisser concentrirter Lösungen gehören zu diesen Vorgängen alle diejenigen Veränderungen in der Natur, welche sich auf sogenannte Fernwirkungen (Gravitation, electriche oder magnetische Anziehung) zurückführen lassen, ferner die Stromerzeugung einzelner galvanischer Elemente und *höchstwahrscheinlich die Mehrzahl der vollständig verlaufenden chemischen Reactionen.*¹⁾

Die Gleichung, welcher nach dem zweiten Hauptsatze alle Naturereignisse unterworfen sind, lässt sich nach v. Helmholtz²⁾ auf die einfache Form

$$F - Q = T \frac{\partial F}{\partial T}$$

bringen; darin bedeutet F die mit dem Vorgang verknüpfte Abnahme der freien Energie, Q diejenige der Gesamtenergie und T die als gleich angenommene Anfangs- und Endtemperatur des Systems.

1) Vgl. hierzu Rathke, Principien der Thermochemie, Halle 1881.

2) l. c. 969.

Setzen wir

$$(1) \quad Q = 0$$

so resultirt Fall 1, setzen wir

$$(2) \quad F = Q$$

so erhalten wir Fall 2; das Resultat unserer Betrachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass gewisse concentrirte Lösungen als Repräsentanten des Fall 2 anzusehen sind.¹⁾

1) Einen dritten Grenzfall erhalten wir, wenn wir

$$(3) \quad F = 0$$

oder wenigstens F sehr klein im Vergleich zu Q annehmen. Dieser Fall findet sich in der Natur gut realisiert beim Schmelzen, bei der Umwandlung polymorpher Körper und verwandten Erscheinungen (und zwar besonders gut, wenn der Vorgang bei sehr geringem Druck sich vollzieht), allenfalls auch beim Verdampfen bei niedrigen Temperaturen und nicht zu hohem Dampfdruck, kurz bei den sogenannten „physikalischen Reactionen“. Vom energetischen Standpunkt aus gelangt man also thatsächlich zu einer Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Reactionen, die wenigstens im Grossen und Ganzen mit den bisherigen Begriffen sich deckt; bei den ersteren ist F sehr klein gegen Q , bei den letzteren sind beide Grössen ungefähr gleich.

Uebrigens ist der Fall, dass F klein gegen Q ist, deshalb nicht so hervorragend einfach, wie Fall (1) und (2), weil die Gleichung

$$F - Q = T \frac{dF}{dT}$$

für diesen Fall

$$Q = -T \frac{dF}{dT}$$

liefert, also lehrt, dass F sich mit der Temperatur stark ändert und somit nur in einem singulären Temperaturpunkt genau gleich Null sein kann. Auch bleiben hier noch immer drei Variable in der Gleichung anstatt von zweien, wie bei (1) und (2); daher ist diesem Fall keine so besondere Aufmerksamkeit zu Theil geworden und er rief keine so weitgehenden Hypothesen ins Leben, wie Fall (1), der das Fundament der *Moleculartheorie* bildet, oder Fall (2), der die *Anziehungskräfte* in die Wissenschaft einführt.

Den Fall

$$F = 0 \text{ und } Q = 0$$

findet man beim kritischen Punkt, beim Uebergang eines optischen Isomers in das andere und verwandten Erscheinungen; er betrifft Fälle, die (wie das Verdampfen beim kritischen Punkt) nicht eigentlich als „Vorgänge“ anzusehen sind, insofern als sie keine eigentliche physikalische Veränderung des betreffenden Systems bedingen.

5. *Ueber die elliptische Polarisation des
an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes;
von P. Drude.*

Gegen die Auffassung, dass die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes hervorgerufen wird durch eine Oberflächenschicht, deren optische Natur eine andere ist, als die des Körperinneren, sind in letzter Zeit einige Einwände erhoben. Ich möchte dieselben hier kurz besprechen in der Reihenfolge, wie die betreffenden Arbeiten erschienen sind.

P. Volkmann äussert sich in seinem Buche: „Vorlesungen über die Theorie des Lichtes, Leipzig 1891“ auf p. 346 dahin, dass meine theoretischen Deductionen¹⁾ über die elliptische Polarisation an Krystallen den Fehler enthielten, dass ich unter allen Umständen das Verschwinden der senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten Amplitude des reflectirten Lichtes bei einem beliebigen Einfallswinkel φ im Sinne einer Phasenänderung um eine halbe Wellenlänge deutete.

Man ist dazu nach meiner Meinung in der That berechtigt, wenn die betreffende Amplitude bei *unverändertem Azimuth* der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes verschiedene Richtungen für Einfallswinkel besitzt, welche etwas kleiner oder etwas grösser als jener Winkel φ sind. Von dieser Vorstellung macht auch Volkmann selbst zwei Seiten vorher (p. 344) Gebrauch. Dagegen folgt nicht, wie Volkmann p. 346 äussert, dass nach dieser Vorstellung auch das bei *Drehung* der Polarisationssebene des einfallenden Lichtes eintretende Verschwinden der senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Amplitude, welche an einem durchsichtigen isotropen Körper reflectirt wird, als Phasenänderung um eine halbe Wellenlänge zu deuten ist. Denn in diesem Falle bleibt das Verhältniss der einfallenden und reflectirten, senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Amplituden stets dasselbe.

1) P. Drude, Wied. Ann. 38. p. 265. 1889.

In zwei langen Aufsätzen, betitelt: „Réflexion et réfraction dans les milieux isotropes, transparents et absorbants“ schreibt Bonasse¹⁾ über den genannten Gegenstand. Die Darstellung scheint mir an dem Mangel zu leiden, dass die moderne Literatur zu unvollständig berücksichtigt ist. Es hätte dadurch der Verfasser viele umständliche Rechnungen sich ersparen können.²⁾

Hinsichtlich der Erklärung der elliptischen Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes kommt Bouasse auf p. 236 zu dem Schluss:

„Il parait pour l'instant impossible de donner une théorie rationnelle de la réflexion basée sur la connaissance de la structure et des propriétés de la couche de passage.“

Ich glaube nicht, dass Bouasse diesen Satz ausgesprochen haben würde, wenn er die Arbeiten von Alkemade, Wied. Ann. 20. p. 22. 1883, und meine Arbeit aus Wied. Ann. 43. p. 126. 1892 berücksichtigt hätte.³⁾ In diesen Arbeiten ist der Effect der Oberflächenschicht auf die Reflexion und Brechung des Lichtes vollständig berechnet⁴⁾; dieser Theorie hat bisher noch keine Beobachtung widersprochen.

Besondere Schwierigkeiten bereitet Bouasse die Aufstellung der Grenzbedingungen für den Uebergang des Lichtes über die Grenze zweier Körper. Auch in dieser Frage ist der moderne Standpunkt weit fortgeschritten, hauptsächlich durch Eingreifen der electromagnetischen Lichttheorie.

Die Differentialgleichungen für die Bewegung des Lichtes kann man nämlich aus electromagnetischen Experimenten mit Hülfe einer sehr naheliegenden Hypothese⁵⁾ auch für inhomogene

1) M. H. Bouasse, Ann. de chim. et de phys. (6) 28. p. 145. 483. 1893.

2) So z. B. ist von mir in den Gött. Nachr. 1892. p. 366 die Brauchbarkeit der verschiedenen Lichttheorien für die Beschreibung der Beobachtungen beleuchtet.

3) Bouasse citirt von mir nur Arbeiten aus dem Jahre 1889.

4) Alkemade und ich sind zu gleichen Resultaten gelangt. Ich habe in der citirten Arbeit und in Wied. Ann. 36. p. 865. 1889. nur weitere Consequenzen als Alkemade gezogen.

5) Welches diese Hypothese ist, und wie der Gang ist, um von den Erfahrungsthatfachen zu jenen Gleichungen zu gelangen, habe ich ausführlich in einem soeben erschienenen Buche „Physik des Aethers auf electromagnetischer Grundlage“ gezeigt.

Medie
Körpe
unend
Hypot
Differ
Oberf
Neun
Eigen
entha
ange
auf
rechn
inhom
aber
kann
fläch
hom
Gren
die
Gren
und
dass
dass
vern
ist
gene
der
Sch

K.
con
Sch
sich

Medien aufstellen. Die Grenzschicht zwischen zwei verschiedenen Körpern ist eine sehr stark inhomogene Schicht. Ist dieselbe unendlich dünn, so ergeben sich ohne Zuhülfenahme neuer Hypothesen¹⁾ die Grenzbedingungen durch Betrachtung der Differentialgleichungen, welche innerhalb der inhomogenen Oberflächenschicht gelten. Es ergeben sich dann die Fresnel-Neumann'schen Reflexionsformeln, welche nur die optischen Eigenschaften des Inneren beider aneinandergrenzender Körper enthalten, nicht die der Oberflächenschicht.

Wird die Dicke der letzteren vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichtes, so muss die Oberflächenschicht Einfluss auf das reflectirte Licht gewinnen. Man kann diesen berechnen, wenn man die Differentialgleichungen innerhalb der inhomogenen Oberflächenschicht integrirt. Dem stellen sich aber grosse mathematische Schwierigkeiten entgegen. Man kann dieselben überwinden, wenn man die inhomogene Oberflächenschicht auffasst als ein System von aufeinander lagernden homogenen Schichten verschiedener Natur, indem man für die Grenzfläche je zweier derselben, welche aneinander stossen, die bei der Berührung streng homogener Körper gültigen Grenzbedingungen zur Anwendung bringt. Von Alkemade und mir ist diese Rechnung nur für den Fall durchgeführt, dass die Dicke der ganzen Oberflächenschicht so gering ist, dass ihr Quadrat gegen das der Wellenlänge des Lichtes zu vernachlässigen ist. Diese Theorie der Oberflächenschichten ist also weiter nichts, als die Integration der für eine inhomogene Schicht gültigen Differentialgleichungen des Lichtes, unter der genannten beschränkenden Annahme über die Dicke der Schicht.

Schliesslich wende ich mich zu zwei Arbeiten von K. E. F. Schmidt²⁾ über die elliptische Polarisation. Ich constatiere zu meiner Freude, dass die in jenen Arbeiten von Schmidt erhaltenen experimentellen Resultate am Kalkspath sich wesentlich mehr den von mir³⁾ erhaltenen nähern, als die

1) Dies ist von H. Hertz in Wied. Ann. 40. p. 589. 1890. gezeigt

2) K. E. F. Schmidt, Berl. Ber. 1894. Wied. Ann. 51. p. 417; 52. p. 75. 1894.

3) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 532; 38. p. 265. 1889.

früher von Schmidt¹⁾ angegebenen Zahlen für die relative Phasendifferenz. Die letzteren waren ungefähr doppelt so gross, als die neuerdings von Schmidt erhaltenen Werthe²⁾, und während früher³⁾ Schmidt dem Kalkspath ein „Polarisationsgebiet“ von $8-10^\circ$ zuschreibt, constatirt er jetzt⁴⁾ für die ordentliche Welle ebenfalls ein „kleines Ellipticitätsgebiet“. Ich habe bisher nicht gefunden, dass ich meine früheren Zahlenangaben zu vergrössern hätte, vielmehr konnte ich vor zwei Jahren durch gemeinsame Messungen mit Hrn. Schmidt dieselben an meinem Apparate durchaus bestätigen.

Wegen dieser Gemeinsamkeit der Messungen verstehe ich nicht, dass Schmidt die Differenz unserer Resultate einer fehlerhaften Versuchsanordnung von mir zuschreibt (l. c. p. 436), da ich mit convergentem Licht gearbeitet hätte, anstatt mit parallellem. Abgesehen von allen Ueberlegungsgründen, die gegen diesen Einwand sprechen, möchte ich nur anführen, dass ich Hrn. Schmidt auf diesen schon bei unserer persönlichen Zusammenkunft geäusserten Einwand hin selber zeigen konnte, dass man dieselben Compensatoreinstellungen erhält, wenn man das Sonnenbild mit einer Linse auf den Collimatorsplatt wirft, also seine Versuchsanordnung benutzt. Auch habe ich dieselben Resultate bei Anwendung eines, dicht vor dem Spalt (Loch) aufgestellten Linnemann'schen Brenners erhalten. Da diese Anordnung nach Schmidt l. c. p. 437 richtige Resultate gibt, müssen also auch wohl meine Kalkspathbeobachtungen richtig sein.

Wie Schmidt l. c. p. 437 äussert, sollen sich in meinen Zahlen Abweichungen finden, welche die Grenze der Beobachtungsfehler weit überschreiten.

Dazu muss ich zunächst bemerken, dass Schmidt zum Beweise seiner Behauptung in der dritten Columne der Tabelle, welche eine unvollständige Wiedergabe meiner Beobachtungen enthält, den Polarisationswinkel $57^\circ 20'$ zu Grunde legt, während ich hierfür weder eine Beobachtung, noch eine Rechnung angebe. Deshalb bietet die Unsymmetrie meiner Zahlen in Bezug

1) K. E. F. Schmidt, Wied. Ann. 37. p. 353. 1889.

2) Vgl. Schmidt, l. c. p. 437.

3) l. c. p. 369.

4) l. c. p. 90.

auf diesen Einfallswinkel nichts Auffälliges, und andererseits sind die Zahlen in den Horizontalreihen der Schmidt'schen Tabelle, welche meine Beobachtungen enthalten soll, nicht bei Einfallswinkeln gewonnen, welche um gleichviel vom Polarisationswinkel entfernt sind. — Die Grösse der Abweichungen meiner einzelnen Beobachtungen habe ich l. c. ausführlich angegeben. Es geht daraus hervor, dass der Kalkspath, wenigstens an frischen Spaltflächen, keinen absolut constanten Reflexionsparameter (Ellipticitätscoefficienten) besitzt, ja dass derselbe an derselben Fläche im Laufe der Zeit etwas wächst. Diese Variabilität der Phasendifferenzen (die aber allerdings geringer als der von Schmidt fälschlich aus meinen Zahlen gewonnene Werth $0,019 \lambda$ ist) spricht eben nur für meine Auffassung, dass diese Erscheinungen lediglich in der Beschaffenheit der Oberfläche ihren Grund haben.

Ich möchte noch bemerken, dass meines Erachtens die von Schmidt angewandte Beobachtungsmethode, wenigstens bei Benutzung sichtbaren Lichtes, keinen Fortschritt gegenüber der meinigen erkennen lässt. Denn die von Schmidt angewandte photographische Methode ist nicht nur viel umständlicher, sondern auch weniger leistungsfähig; sie gestattet nämlich nur eine Annäherung von $1\frac{1}{2}^\circ$ des Einfallswinkels an den Polarisationswinkel, während ich diese Annäherung ohne Schwierigkeit bis auf $\frac{1}{2}^\circ$ erreichen konnte.¹⁾ Für eine genaue Bestimmung des Ellipticitätscoefficienten ist es aber gerade wesentlich, diese Annäherung möglichst weit zu treiben. — Die Schmidt'sche Beobachtungsmethode scheint mir ausser den ausgesprochenen Mängeln noch die schwerwiegenderen zu besitzen, dass die Orientirung der zur Erzeugung der Interferenzstreifen verwendeten Quarzplatte nicht mit der genügenden Sicherheit controllirt ist. Dieser Mangel hätte sich allerdings durch eine etwas andere Anordnung vermeiden lassen. Daher halte ich das von Schmidt gefundene Resultat, dass die relative Phasendifferenz an polirten Gläsern oft einen sehr unregel-

1) Schmidt hat in seiner früheren Arbeit über den Kalkspath Werthe für die Phasendifferenz auch beim Polarisationswinkel selber angegeben. — Jetzt gibt Schmidt, l. c. p. 437 bei Anwendung der photographischen Methode die Phasendifferenzen nur bei Einfallswinkeln an, die um mindestens $3,5^\circ$ grösser als der Polarisationswinkel sind.

mässigen Gang besitzt, z. B. Wechsel des Vorzeichens für dieselbe Farbe bei einem weit vom Polarisationswinkel entfernten Einfallswinkel ¹⁾, nicht für zuverlässig. Ich habe derartige Erscheinungen nicht beobachtet, und bisher niemand, der die elliptische Polarisation gemessen hat.

Die theoretischen Einwände von Schmidt will ich nur kurz besprechen, da mir ihre Widerlegung weniger wichtig zu sein scheint, als die Entscheidung zwischen unseren experimentellen Differenzen.

Schmidt sagt l. c. p. 417: „Diese (Jamin'schen) Resultate sind in neuerer Zeit vielfach angezweifelt, und zuerst von Voigt, später in ausgiebigster Weise von Drude auf die Einwirkung einer Politturschicht geschoben worden.“ Ich bemerke dazu, dass weder Voigt, noch ich jemals Zweifel an der Richtigkeit der Jamin'schen Beobachtungen ausgesprochen haben, vielmehr halten wir beide Jamin für einen sehr zuverlässigen Beobachter. Ferner haben schon L. Lorenz ²⁾, P. Zech ³⁾, K. v. d. Mühl ⁴⁾, A. C. v. Kyn van Alkemade ⁵⁾ mit verschiedenem Erfolge vor Voigt und mir die Vorstellung von Oberflächenschichten zur Erklärung der elliptischen Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflectirten Lichtes herangezogen.

Dass die von Alkemade und mir am vollständigsten gegebene Theorie der Oberflächenschichten nur ein Ausdruck für die Vorstellung ist, dass die Natur eines Körpers nicht sprunghaft in die eines ihn berührenden übergeht, habe ich schon oben bei Besprechung der Arbeit von Bouasse erwähnt.

Diese Vorstellung ist so einfach und natürlich, dass kein Grund zur Vervollständigung der Theorie vorliegt, wenn sie den Beobachtungen entspricht. Dies thut sie nun aber thatsächlich. Denn für den einfachsten Fall, nämlich bei der Reflexion des Lichtes an einem *massiven* Spiegel, gehen die

1) Schmidt, l. c. p. 429, 77, 79.

2) L. Lorenz, Pogg. Ann. 111. p. 460. 1860.

3) P. Zech, Pogg. Ann. 109. p. 60. 1860.

4) K. VonderMühl, Math. Ann. 5. p. 471. 1872.

5) A. C. van Kyn van Alkemade, Wied. Ann. 20. p. 22. 1883.

Formeln in die Cauchy's über ¹⁾, welche mehrfach durch Beobachtungen an durchsichtigen Körpern ²⁾ sehr gut bestätigt sind. — Die optische Natur einer Polirturschicht desselben Polirmittels braucht keineswegs allein von der *optischen* Natur, d. h. dem Brechungsindex, des polirten Körpers abzuhängen. Mit diesem Satze fällt der von Schmidt l. c. p. 439 geäußerte Einwand gegen die Consequenzen der Theorie. — Ich habe selbst früher ³⁾ Beobachtungen angegeben, aus denen hervorgeht, dass die Behandlung eines Spiegels mit gewissen Polirmitteln oft die elliptische Polarisation herabdrücken kann, anstatt sie immer zu erhöhen. Auch dieses Resultat steht mit der Theorie nicht im Widerspruch, denn die Polirturschicht braucht nicht durch Anwendung mehrerer Polirmittel beständig an Dicke zuzunehmen.

Vor einigen Jahren beobachtete ich, dass die elliptische Polarisation an wässrigen Salzlösungen sehr verschiedene Werthe je nach dem Zustande (z. B. dem Alter) der Oberfläche annehmen kann, ohne dass der Brechungsindex der Flüssigkeit wechselte. Dies zeigt deutlich, dass die elliptische Polarisation nicht eine allein von der optischen Natur des Körperinneren abhängende Erscheinung ist.

Die bisherige Lichttheorie (die v. Helmholtz'sche Theorie unterscheidet sich dabei in nichts von anderen Absorptions-theorien) ergibt, dass die Absorption des Lichtes in sogenannten durchsichtigen Körpern viel zu gering ist, um merkliche elliptische Polarisation des an ihnen reflectirten Lichtes zu bewirken. Diese Theorie hat Leistungen hinter sich, die der angesagten Theorie des Hrn. Schmidt sind erst noch zu erwarten.

Nach meiner Auffassung können durch ein sorgfältiges Studium der elliptischen Polarisation an Gläsern, wie es Schmidt in Aussicht stellt, nur Schlüsse über die optische Natur der Oberflächenschichten an ihnen gezogen werden. Es ist wohl denkbar, dass sich Beziehungen zwischen derselben

1) Ueber die Vortheile, welche die Theorie der Oberflächenschichten vor der Cauchy'schen Theorie voraus hat, vgl. P. Drude, Wied. Ann. **43**. p. 127. 1891. — Handb. der Physik von Winkelmann, **2**. p. 767. 768.

2) Ueber die Bestätigung der Theorie der Oberflächenschichten an stark absorbirenden Körpern, vgl. P. Drude, Wied. Ann. **36**. p. 888. 1889.

3) P. Drude, Wied. Ann. **36**. p. 540. 553. 556. 1889.

und der Beschaffenheit des Glases ergeben, und dass der Gelatineabzug oft mit Nutzen angewandt werden kann, um zufällige Störungen und eine nicht festhaftende, durch die Politur hervorgebrachte *künstliche* Oberflächenschicht zu verringern. — Der Gelatineabzug garantirt aber nie ein völliges Entfernen der (eventuell schon *natürlich* vorhandenen) Oberflächenschicht, d. h. einen im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes sprunghaft zu nennenden Uebergang der optischen Natur des Körpers in die seiner Umgebung.

Zum Schluss möchte ich anführen, dass die Beobachtungen von Lord Rayleigh¹⁾ und Röntgen²⁾ über die geringe elliptische Polarisation an reinen Wasserflächen als Stütze für meine an Spaltflächen angestellten Beobachtungen und für meine Auffassung über die Ursache der Erscheinung angesehen werden müssen.

Göttingen, im Mai 1894.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **33**. p. 1. 1892.

2) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **46**. p. 152. 1892.

6.

2
bestel
wirku
Quad
Meng
Elect
übers
dern
Frag
teten

lange
tung
fügur
das I
silien
abzu

Papi
spiel

auf
Dure
das
Hell
fleck

über
port

und

6. *Die Bedeutung der Kraftlinien und Niveauflächen für die Optik; von H. Ruoss.*

Zwischen einem electrischen Körper und einer Lichtquelle besteht insofern eine Aehnlichkeit, als die electrischen Kraftwirkungen und die Stärken der Beleuchtung abnehmen im Quadrat der Entfernung und proportional sind der electrischen Menge beziehungsweise der Lichtstärke. Den Problemen der Electrostatik lassen sich also Probleme der Beleuchtung gegenüberstellen, von denen einige nicht nur von theoretischem sondern auch von practischem Interesse sind; dahin gehört die Frage nach den schattenlosen und nach den maximal beleuchteten Flächen.

Für denjenigen, der schreibt, zeichnet, photographirt, erlangen diese Fragen Bedeutung, sobald er künstliche Beleuchtung anwendet, sobald ihm mehrere Lichtquellen zur Verfügung stehen. So verlangt im allgemeinen der erstere, dass das Licht von links kommt; der andere, dass sich seine Utensilien in schattenlosen Flächen bewegen; der dritte, dass die abzubildenden Körper möglichst stark beleuchtet seien.

Da bei den Problemen das Bunsenphotometer (ein weisses Papier mit einem Stearinflecken) eine hervorragende Rolle spielt, so sei hier kurz das Princip desselben angeführt.

Ist die Helligkeit auf der einen Seite des Photometers J , auf der andern J' , ($J' > J$), und sind die Coefficienten der Durchlassung des Lichtes durch den Flecken λ und durch das nicht befleckte Papier k , so ist auf der einen Seite die Helligkeit des Fleckens $(1 - \lambda) J + \lambda J'$ und die des nicht befleckten Papiers $(1 - k) J + k J'$.

Der Flecken tritt deshalb auf dieser Seite hervor gegenüber dem Papier mit einer Stärke $(\lambda - k) (J' - J)$, welche proportional der Differenz der beiderseitigen Helligkeiten ist.

$(J' - J)$ ist also ein Maass für die Sichtbarkeit des Fleckens.

Für $J' = J$ ist die Sichtbarkeit 0.

Im weiteren Verlauf werde ich bezüglich der Definitionen und Citate, soweit sie sich auf Electricität erstrecken, mehr-

fach auf das Lehrbuch der Electricität und des Magnetismus von Maxwell zurückkommen.

Definitionen. Die Helligkeit, welche die Strahlen eines Lichtpunktes von der Stärke 1 in der Entfernung 1 cm bei senkrechtem Ausfall erzeugen, sei 1.

Die Lichtmenge 1 erhalte 1 qcm einer Fläche bei der Helligkeit 1. Ein Flächentheil kann in einem Punkt auf beiden Seiten beleuchtet sein; zu jeder dieser Beleuchtungen gehört dann eine Normale, welche auf der Seite der Beleuchtung gezogen wird.

Hat man nun einen Lichtpunkt L von der Stärke i , so ist für einen Punkt P in der Entfernung r die Helligkeit i/r^2 bei senkrechtem Auffall der Strahlen; diese Grösse nennen wir *Helligkeitsintensität des Punktes P* (entsprechend der electrischen Kraftintensität Maxwell's, vgl. I. art. 44 und 68 des oben erwähnten Werkes).

Die Helligkeitsintensität i/r^2 wird als Strecke (Kraft) von P aus auf $PL = r$ abgetragen.

Ist nun in P ein Flächenelement dF vorhanden, und macht seine Normale mit r den Winkel ϵ , so ist die Helligkeit des Flächenelementes $i/r^2 \cos \epsilon$, d. h. gleich der Projection von i/r^2 auf die Flächennormale.

Da nach obigem die Normale auf der beleuchteten Seite gezogen wird, so ist $i/r^2 \cdot \cos \epsilon$ stets positiv und die Projection fällt auf die Normale (nicht auf die Rückwärtsverlängerung derselben).

Die Helligkeiten von Flächen werden also bei dieser Darstellung immer auf ihren Normalen als Strecken abgetragen.

Sind nun mehrere Lichtpunkte vorhanden, welche dF beleuchten, so zerfallen die Helligkeitsintensitäten des Punktes P in solche i/r^2 , i_1/r_1^2 etc., welche die eine Seite von dF mit der Normale N beleuchten, und in solche i'/r'^2 , i'_1/r'^2 etc., welche die andere Seite mit der Normale N' beleuchten.

Konstruirt man die Resultante r der Helligkeitsintensitäten der ersteren und projicirt dieselbe auf N , so ist die Projection J gleich der Helligkeit von dF auf der ersten Seite. Verfährt man ebenso mit der Resultante r' der andern Helligkeitsintensitäten und projicirt dieselbe auf N' , so erhält man die Helligkeit J' der andern Seite. (Es sei $J' > J$.)

Die Begründung hierfür liegt in dem Satze: Projicirt man Kräfte auf eine Gerade N , so ist die Projection ihrer Resultante gleich der Summe der Projectionen der einzelnen Kräfte.

Nun geben im Punkt P alle Helligkeitsintensitäten i/r^2 , i_1/r_1^2 , i'/r'^2 , $i'_1/r_1'^2$ etc. eine Resultante R die „resultirende Helligkeitsintensität“ (entsprechend der resultirenden electrischen Kraftintensität oder electromotorischen Intensität Maxwell's. I. art. 68), welche somit auch der Resultanten r und r' ist.

Ist Q die Projection von R auf die Normale N' von dF , so ist

$$Q = J' - J.$$

Somit: Projicirt man in einem Punkt P einer Fläche dF die resultirende Helligkeitsintensität auf die Flächennormale, so ist die Projection gleich der Differenz der beiderseitigen Beleuchtungen der Fläche oder gleich der Grösse der Sichtbarkeit des Bunsen'schen Fleckens in P .¹⁾ Liegt dF in einer Ebene durch die Strecke der resultirenden Helligkeitsintensität, so ist obige Projection 0, der Flecken ist unsichtbar, dF wird auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet. Steht dagegen dF senkrecht zu jener Strecke, so ist die Projection ein Maximum, der Flecken hat die grösste Sichtbarkeit.

Da über die Zahl der Lichtpunkte keine Beschränkung vorliegt, so gelten die angeführten Sätze für jede Beleuchtung und wir haben das überraschende Resultat:

Durch jeden Punkt P des Raumes geht eine Axe (die Strecke der resultirenden Helligkeitsintensität), so dass alle Ebenen durch dieselbe in diesem Punkt beiderseits gleich stark beleuchtet werden. Diejenige Ebene, welche in P senkrecht zur Axe steht, besitzt dort den grössten Unterschied in der Helligkeit beider Seiten.

Für die ersten Ebenen verschwindet also der Bunsenflecken in P , für die letztere Ebene zeigt er die grösste Sichtbarkeit.

Dieser Satz lässt sich experimentell leicht bestätigen und kann, wenn das Photometer drehbar gemacht wird, zu einer grösseren Genauigkeit der photometrischen Messungen beitragen.

1) Wir denken uns dabei die Fläche F aus weissem Papier und in P einen transparenten Flecken. Bei späteren Versuchen werden auf der Fläche transparente Linien gezogen.

Construirt man nun die Kraftlinien und Niveauflächen für das Lichtfeld mit den Lichtpunkten von den Stärken i, i_1, i_2 etc. ganz wie beim electrischen Feld, so ist die Strecke der resultirenden Helligkeitsintensitäten des Punktes P Tangente an die Kraftlinie durch P , und wir erhalten:

Legt man durch eine Kraftlinie eine beliebige Fläche, so wird dieselbe längs der Kraftlinie auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet. Ist daher längs der Kraftlinie eine transparente Linie gezogen (vgl. die Fussnote weiter oben), so verschwindet dieselbe. Dies gibt ein Mittel an die Hand, die Kraftlinien aufzusuchen. Hat man z. B. 2 Lichtpunkte, so nimmt man einen schmalen Papierstreifen, zieht mitten durch denselben eine transparente Linie (mit Oel oder Stearin, das man in Benzin aufgelöst hat) und legt die Streifen so, dass die transparente Linie verschwindet. Die Lage des Streifens ergiebt dann eine Kraftlinie.

Kraftröhren und schattenlose Flächen.

Eine Fläche, die in jedem ihrer Punkte auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet wird, ist eine schattenlose, deren sämtliche Theile ebenfalls schattenlos sind. Solche Flächen gibt es im Lichtfeld unendlich viele. Man erhält eine eindeutig bestimmte schattenlose Fläche, wenn man die Bedingung stellt, dass die Fläche eine beliebige andere Curve K noch enthalten soll. Zieht man nämlich durch alle Punkte von K die Kraftlinien, so gibt dieses Curvensystem eine Fläche. Jeder Theil dieser Fläche wird aber nach obigem Satz auf beiden Seiten gleich stark beleuchtet, also ist die Fläche schattenlos.

Die Kraftröhren, d. h. die von Kraftlinien gebildeten Flächen, sind also schattenlos.

Anmerkung. Es ist selbstverständlich, dass das Licht in jedem Punkt der Fläche auf beiden Seiten Zutritt habe, was durch Entfernen eines Theiles der Fläche herbeigeführt werden kann.

Die Niveauflächen und die Flächen maximaler Beleuchtung.

In jedem Punkte der Niveaufläche ist der Bunsenflecken am sichtbarsten, d. h. von allen Flächen, die durch einen Punkt gehen, hat die Niveaufläche den sichtbarsten Bunsenflecken.

Stellt man sich nun die Aufgabe: Durch einen Punkt P

ein Flächenelement dF so zu legen, dass es von *allen* Lichtpunkten auf einer Seite maximal beleuchtet werde, so folgt nach den früheren Entwicklungen, dass dies zutrifft, wenn

1. dF senkrecht zur Strecke der resultirenden Helligkeitsintensitäten des Punktes P steht und

2. dF nur von einer Seite aus beleuchtet wird.

Eine Fläche, deren Elemente dF diese Eigenschaften besitzen, also maximal von allen Lichtquellen beleuchtet werden, heiße Fläche maximaler Beleuchtung.

Es ist hieraus ersichtlich, dass diese Flächen diejenigen Theile der Niveauflächen sind, welche nur auf einer Seite beleuchtet werden. Daher:

Solche Niveauflächen oder solche Theile von Niveauflächen welche nur auf einer Seite beleuchtet werden, sind Flächen maximaler Beleuchtung.

Eine Niveaufläche kann sich auch selbst schneiden in sogenannten Gleichgewichtslinien (Maxwell I. art. 46). Jeder Punkt einer solchen Linie hat die Eigenschaft, dass jede beliebige Fläche in ihm beiderseits gleich stark beleuchtet wird. Ein Bunsenphotometer wird also in solchen Punkten in jeder beliebigen Lage fleckenlos¹⁾ erscheinen.

Das folgende Beispiel soll eine Anwendung der gefundenen Gesetze bilden.

Lichtfeld mit den Lichtpunkten A und B , deren Stärken 4 und 1 sei.

Die Gleichung der Niveauflächen ist $4/r + 1/r_1 = \text{Constante}$; die der Kraftlinien $4 \cos \varphi - \cos \varphi_1 = \text{Constante}$, wo φ und φ_1 die Winkel von r und r_1 mit AB sind.

In Figur 1 sind diese Curven mittels der bekannten Construction Maxwell's aufgezeichnet worden.

Schattenlose Flächen sind z. B. die Rotationsflächen, welche die Kraftlinien K bei der Drehung um AB beschreiben. Punkt P ist Gleichgewichtspunkt.

Zieht man von A und B Tangenten an die Niveaulinien, so liegen die Berührungspunkte auf einer Curve C . Alle Niveau-

1) Bei den üblichen photometrischen Messungen befindet sich das Photometer immer in einem Punkt der Gleichgewichtslinien.

flächen, welche von C nicht geschnitten werden, sind Flächen maximaler Beleuchtung; alle anderen zerfallen durch C in 2 Theile, von denen der ausserhalb C gelegene Theil Licht nur von einer Seite erhält, also maximal beleuchtet wird.

Die Zeichnungsebene zerfällt also durch C in 2 Theile. Innerhalb C existiren keine maximal beleuchtete Flächen im Sinn unserer obigen Definition, wohl aber ausserhalb. Wollte man eine Flächenstück dF innerhalb C maximal beleuchten, so könnte dies nur durch beiderseitige Beleuchtung geschehen, man würde dF senkrecht zu den Strahlen desjenigen Lichtpunktes stellen, für welchen i/r^2 am grössten. Die Curve C

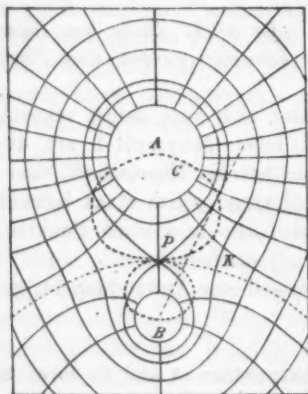


Fig. 1.

spielt also die wichtige Rolle, dass für eine maximale Beleuchtung innerhalb derselben eine der Lichtquellen entbehrlich ist, dass man also mit den 2 Lichtquellen nicht mehr erreicht als mit einer.

Die Curve C hat ferner die Eigenschaft, dass für ihre Punkte die resultirende Helligkeitsintensität gleich ist einer ihrer Componenten $4/r^2$ oder $1/r_1^2$. Bei allen Punkten ausserhalb C ist die resultirende Helligkeitsintensität grösser als jede der Componenten, bei allen innerhalb C kleiner als eine der Componenten.

Allgemein ergibt sich, dass im Lichtfeld Flächen existiren, welche diejenigen Gebiete der Niveauflächen umfassen, in denen

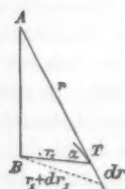


Fig. 2.

keine maximal beleuchteten Flächen im Sinne obiger Definition existiren. In diesen Gebieten erreicht man mit einem Theil der Lichtquellen ebensoviel wie mit allen, so dass es hier überflüssig erscheint, alle Lichtquellen zu verwenden.

Die Gleichung der Curve C ergibt sich durch Betrachtung der Fig. 2. Für den Berührungspunkt T der Tangente aus A folgt nämlich:

$$\cos \alpha = \frac{dr_1}{dr}, \text{ und da } \frac{4}{r} + \frac{1}{r_1} = \text{const.},$$

so ist

$$\frac{dr_1}{dr} = -\frac{4r_1^2}{r^2}, \text{ also } \cos \alpha = -\frac{4r_1^2}{r^2}.$$

Der Ort der Berührungspunkte kann daher als Schnittpunkte der Curven

$$\left\{ \begin{array}{l} 1. \cos \alpha = -4\lambda \\ 2. \frac{r_1^2}{r^2} = \lambda \end{array} \right\}$$

dargestellt werden.

Gibt man λ einen beliebigen Werth, so erhält man zwei Curven, deren Schnittpunkte Punkte von C sind. Die erste Curve ist ein Kreisbogen über AB , der den Winkel $\arccos -4\lambda$ fasst. Die 2. Curve ist der geometrische Ort aller Punkte, deren Entfernungsquadrate von A und B ein vorgeschriebenes Verhältniss haben, also ebenfalls ein Kreis. Die Curve C kann also punktweise durch 2 Kreisschaaren erzeugt werden.

Da λ positiv sein muss, so muss α stumpf sein; die Curve C liegt also innerhalb des Kreises über AB .

Lichtmenge.

Wird eine Fläche F im Lichtfeld nur auf einer Seite beleuchtet, so ist die Lichtmenge, welche sie erhält:

$$M = \int R \cos \epsilon dF,$$

wo R die resultirende Helligkeitsintensität und ϵ der Winkel von R mit der Normalen ist. Die Grösse M wird in der Electricität als Induction der Fläche bezeichnet (Maxwell art. 75).

Durch Umwandlung des Flächenintegrals in ein Raumintegral erhält man bekanntlich:

Die Induction aller Flächen, welche eine Kraftröhre schliessen, ist constant (art. 22).

In unseren Fall lautet der Satz:

Alle einseitig beleuchteten Flächen, welche eine schattenlose Fläche schliessen, erhalten gleichviel Licht. Würde man also z. B. in Fig. 1 die schattenlose Rotationsfläche der Curve K unterhalb B abschliessen durch beliebige einseitig beleuchtete Flächenstücke (etwa durch die zwei äusseren Niveauflächen, soweit sie in der Rotationsfläche liegen), so wären die Lichtmengen, die diese Flächen erhielten, gleich gross.

Stuttgart-Cannstatt, August 1893.

K

(Aus

in ei
erhäl
der I
ment
Feld
eine
eine
wie e
Feld
dielee
nahm
liche
ansch
welch
auf e
mit e
daher
haup
haben
Bewe
falls
innen

berau
ductio
risatio

(deuts

**7. Ueber die Bewegung dielectrischer
Körper im homogenen electrostatischen Feld;
von L. Graetz und L. Fomm.**

(Aus den Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wissensch. vom 8. Juli und
4. Nov. 1893 mit Zusätzen.)

Wenn eine sehr kleine, dielectrische, homogene Kugel in ein homogenes electrostatisches Feld gebracht wird, so erhält sie nach allgemeiner Annahme, welche jeder Theorie der Dielectrica zu Grunde gelegt wird, ein dielectrisches Moment, dessen Richtung mit der Richtung der Kraftlinien des Feldes übereinstimmt. Eine solche Kugel kann daher weder eine fortschreitende, noch wenn sie drehbar aufgehängt ist, eine drehende Bewegung in dem Felde ausführen. Ebenso wie eine Kugel wird ein jedes Ellipsoid in einem homogenen Feld *gleichmässig* electrisch.¹⁾ Welche Richtung die Axe des dielectrischen Moments dabei erhält, hängt von weiteren Annahmen ab. Mascart und Joubert²⁾ entwickeln die ursprüngliche Theorie Poissons, der sich auch Poincaré³⁾ früher anschloss, und nehmen an, dass die kleinen leitenden Körperchen, welche in einem Dielectricum sich befinden sollen, keine Kräfte auf einander ausüben. Dann fällt die Axe der Dielectrisirung mit der Richtung der Kraftlinien zusammen und sie behaupten daher, dass, welche Lage auch ein solches Ellipsoid (oder überhaupt ein beliebig gestalteter dielectrischer Körper) im Felde haben möge, es weder eine fortschreitende noch eine drehende Bewegung ausführen kann. Dieser Schluss gilt nicht mehr, falls man zwischen den polarisirten Elementen des Dielectricums innere Kräfte annimmt, wie es z. B. die von Thomson modi-

1) s. Kirchhoff, Vorlesungen über Electricität und Magnetismus, herausgegeben von Planck, p. 163. Der dort für die magnetische Induction gegebene Beweis gilt wörtlich auch für die dielectrische Polarisation.

2) Mascart und Joubert, Electricität und Magnetismus 1. § 182 (deutsche Ausgabe p. 162).

3) Poincaré, Électricité et optique 1. p. 43. 1890.

ficirte Theorie von Poisson thut, welche in deutschen Werken gewöhnlich entwickelt wird (Clausius, Kirchhoff). Die Thatsache, ob Drehungen stattfinden oder nicht, ist dann also ein Kriterium dafür, ob solche innere Kräfte in Wirksamkeit kommen oder nicht. Die Maxwell'sche Theorie der Dielectrica, nach welcher ein dielectrischer Körper durchweg als dielectrisch homogen betrachtet wird, kennt solche inneren Kräfte überhaupt nicht. Ihre Grundgleichungen stimmen aber mit denen der Thomson'schen Theorie überein, und sie erfordert daher eine besondere Untersuchung darüber, warum solche Drehungen stattfinden.

Den angeführten Behauptungen von Mascart und Joubert wird nun vom Experiment in der vollkommensten Weise widersprochen. Dünne Stäbchen und dünne Kreisscheiben, die beide specielle Fälle von Ellipsoiden sind, drehen sich, wenn sie drehbar aufgehängt sind, in ganz homogenen Feldern stets und zwar so, dass sich die Stäbchen mit ihrer Axe, die Scheiben mit ihrer Ebene, beide also sich mit der Richtung ihrer grössten Ausdehnung, in die Richtung der Kraftlinien zu stellen suchen. Wir haben diese Bewegungen genauer experimentell untersucht, da sie erstens an sich interessant sind und da wir sie zur Beantwortung weiterer Fragen benutzen können. Diese Erscheinungen sind wesentlich verschieden von denen, welche Boltzmann¹⁾ studirt hat, da bei ihm ausgesprochenermaassen *inhomogene* Felder, bei uns aber durchaus *homogene* Felder zur Anwendung kamen. Um jeden Zweifel an der Homogenität unserer Felder auszuschliessen, haben wir zuerst Condensatorplatten von 30 cm Durchmesser und wenigen Centimetern Abstand genommen, und haben dann, als die Erscheinungen hierbei constatirt waren, immer mit grossen Kohlrausch'schen Condensatoren gearbeitet, deren Platten 15 cm Durchmesser und höchstens 3 cm Abstand hatten. Die Aufhängung der Platten und Stäbchen war folgende: Eine dünne kreisförmige Platte oder ein dünnes Stäbchen aus dem Dielectricum wurde durch ein Tröpfchen Schellack an ein gefirnisstes Glasstäbchen gekittet, das in einen Spiegel mit zwei Haken eingehängt wurde. Letzterer hängt an einem Haken in dem Aufhängefaden in

1) Boltzmann, Wien. Ber. 68. (2) p. 81. 1873.

einer Glasröhre. Von einer Dämpfung wurde abgesehen. Die Platten oder Stäbchen wurden genau unter 45° gegen den Spiegel befestigt und der Spiegel auf optischem Wege den Condensatorplatten parallel gestellt. In diesem Falle ist eine Einwirkung der Ladungen auf die Aufhängungsvorrichtung nicht vorhanden. Sie zeigt sich aber, wenn der Spiegel einigermaßen beträchtliche Winkel mit den Condensatorplatten bildet. Das Ganze befindet sich in einem Gehäuse, welches durch ein Drahtnetz vor äusseren Einwirkungen geschützt werden kann.

Falls die Condensatorplatten *statisch* geladen werden, so hängen die beiden Kräfte des Kräftepaares ab erstens von den durch Influenz im Dielectricum erzeugten electricischen Polarisationen, welche den auf den Platten vorhandenen Electricitätsmengen und daher auch den auf ihnen vorhandenen Potentialen proportional sind, zweitens aber auch von den auf dem Dielectricum schon vor der Influenzierung etwa vorhandenen freien Electricitätsmengen, welche sich durch die Flamme allerdings gewöhnlich beseitigen lassen. Ist V die Potentialdifferenz der Platten, so wird in diesem Falle bei Commutirung der Condensatorplatten die Drehung an Grösse und eventuell auch an Richtung verschieden sein. Sie wird nämlich in dem einen Falle sein: $\alpha = lV + mV^2$, im anderen Falle $\alpha_1 = -lV + mV^2$, worin l ein Maass für die freie Ladung des Dielectricums, m ein Maass für die Polarisirung desselben ist.

Falls dagegen das Feld von *electricischen Schwingungen* durchzogen wird, so heben sich, wenn nur die Schwingungen rasch genug gegen die Oscillationsdauer des aufgehängten Systems stattfinden, die von den freien Electricisirungen erzeugten Drehmomente auf und man erhält Ausschläge des Körpers, welche dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sein und immer nach derselben Richtung gehen müssen. So lange die Oscillationen nicht allzu rasch werden, kann man die electricischen Bewegungen als *quasiastatische* ansehen. Bei sehr raschen Oscillationen treten abweichende Vorgänge auf, welche übrigens das quadratische Gesetz nicht beeinflussen. Es ist also die Potentialdifferenz der Platten $V = C\sqrt{\alpha}$, wo α der Drehungswinkel und C der Reductionsfactor ist. Ist letzterer durch einen Vergleich mit absoluten Messungen bestimmt, so lassen sich die Spannungen direct in Volts ausdrücken. Um

zunächst zu constatiren, dass die Drehungswinkel dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sind, haben wir eine dünne kreisförmige Platte aus Schwefel (Gewicht 0,660 gr, Durchmesser 21 mm, Dicke 0,95 mm) benutzt. Die Condensatorplatten wurden durch die Schwingungen des Entladungsfunkens einer Leydener Flasche geladen. Eine Leydener Flasche wurde durch einen Inductionsapparat geladen und durch ein Funkenmikrometer oscillirend entladen. Die Kugeln desselben hatten 1,1 cm Durchmesser und ihnen parallel war der Condensator geschaltet. Die Entladungen des Inductoriums waren durchaus nicht regelmässig, wie das bei den Unterbrechungen durch einen Hammer nicht anders zu erwarten war. Das Instrument folgt aber jeder Veränderung des Hammers und der Funkenstrecke unmittelbar und genau. Im Mittel aus einer Reihe von Beobachtungen ergaben sich nun folgende Zahlen:

Funkenlänge im Mikrometer	Ausschlag α	Ausschlag reducirt auf Winkel	Spannung berechnet
1 mm	87,65	37,63	1
2 "	116,6	116,4	1,759
3 "	193,0	191,7	2,257
4 "	322,5	316,7	2,901
5 "	428,8	408,2	3,353

Der Abstand von Spiegel und Scala war 1430 mm. Die letzten Zahlen der Columnne sind unter der Annahme $V = C\sqrt{\alpha}$ berechnet, indem die Spannung für 1 mm = 1 gesetzt wurde.

Zum Vergleich mit den letzten Zahlen können die Versuche von Baille¹⁾, Freyberg²⁾, Quincke³⁾, Paschen⁴⁾, Bichat und Blondlot⁵⁾, Heydweiller⁶⁾ und Anderen dienen, welche zum Theil ebenfalls mit Kugeln von demselben Durchmesser gearbeitet haben und absolute Electrometer benützt haben. Die Zusammenstellung der Zahlen von Baille und Bichat und Blondlot mit den unserigen ergibt z. B.

1) Baille, Ann. chim. phys. (5) 25. p. 531. 1882.

2) Freyberg, Wied. Ann. 38. p. 231. 1889.

3) Quincke, Wied. Ann. 19. p. 562. 1883.

4) Paschen, Wied. Ann. 37. p. 69. 1889.

5) Bichat und Blondlot, Arch. de Gen. (3) 28. p. 40. 1892.

6) Heydweiller, Wied. Ann. 40. p. 464. 1890.

Funkenlänge	Baille	Bichat und Blondlot	Graetz und Foum
1 mm	1	1	1
2 "	1,739	1,708	1,759
3 "	2,447	2,373	2,257
4 "	2,940	2,963	2,901
5 "	3,572	3,497	3,353

Da die Potentialdifferenz bei 1 mm Funkenlänge nach Baille's Messungen 15,25, nach Bichat und Blondlot 16,1 electrostatische Einheiten, also im Mittel 4700 Volt ist, so umfassen die obigen Messungen ein Intervall von 4700 bis 15300 Volt, ein Intervall, welches durch Aenderung des Plattenabstandes nach unten und oben beträchtlich ausgedehnt werden kann. Es lässt sich daher dieses Instrument zur Messung der Spannung electrischer Oscillationen zweckmässig benutzen; es würde dann als „*dielectriccher Spannungsmesser*“ zu bezeichnen sein. Wir konnten auf diese Weise die Spannung einer Wechselstrommaschine von 60 Volt noch bequem messen, so wie andererseits die Spannung von Funken von mehreren Centimetern Länge.

Nachdem so das quadratische Gesetz für die Schwefelscheibe bewiesen war, haben wir für andere Formen und Substanzen, weil die Potentialdifferenz, wenn man mit den Entladungsfunken einer Leydener Flasche arbeitet, ziemlich beträchtlichen Schwankungen unterliegt, immer *zwei* parallel geschaltete Apparate angewendet, deren einer uns das Maass für die gemeinschaftliche Potentialdifferenz der Platten gab, während an dem zweiten die Drehung verschiedener Substanzen gemessen wurde. Beide Instrumente bestanden aus Kohlrausch'schen Condensatoren, zwischen deren Platten die dielectricischen Körper bifilar hingen. In dem ersten, welches wir kurz das Standardinstrument nennen wollen, befand sich eine dünne Kreisscheibe aus Schwefel von 716 mgr Gewicht, 20 mm Durchmesser, 1,14 mm Dicke. Die Platten beider Condensatoren wurden oscillirend durch die Entladungsfunken einer Leydener Flasche geladen. Die Funkenstrecke wurde für die folgenden Versuche jedesmal $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ mm weit genommen. Die Drehung des untersuchten Körpers D , dividirt durch die gleichzeitige Drehung D , im Standardinstrument, ist diejenige

Grösse α , welche im Folgenden angegeben ist. Wenn das Gesetz von dem Quadrat der Potentialdifferenz für alle Scheiben und alle Stäbchen richtig ist, muss sich α constant für alle Funkenlängen ergeben.

A. Versuche mit Kreisscheiben.

I. Paraffinplatte I.

Gewicht 364 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 1,30 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	0,6421	0,6195	0,6298
	0,6236	0,6145	0,6236
	0,6218	0,6106	0,6221
Mittel	0,6290	0,6149	0,6252

II. Paraffinplatte II.

Gewicht 925 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 3,31 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	0,8950	0,8922	0,8970
	0,9118	0,9033	0,8874
	0,9064	0,8824	0,8915
Mittel	0,9011	0,8926	0,8920

III. Schwefelplatte I.

Gewicht 882 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 1,40 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	1,244	1,243	1,235
	1,278	1,222	1,239
	1,225	1,246	1,219
Mittel	1,249	1,237	1,231

IV. Schwefelplatte II.

Gewicht 1735 mg, Durchmesser 20 mm, Dicke 2,76 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	1,795	1,772	1,752
	1,807	1,774	1,785
	1,794	1,771	1,740
Mittel	1,798	1,772	1,759

B. Versuche mit Stäbchen.

V. Paraffinstäbchen I.

Gewicht 221 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 3,97

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	0,1881	0,1808	0,1800
	0,1917	0,1772	0,1795
	0,1869	0,1749	—
Mittel	0,1889	0,1776	0,1798

VI. Paraffinstäbchen II.

Gewicht 406 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 5,39 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	0,2306	0,2291	0,2318
	0,2328	0,2321	0,2350
	0,2336	0,2261	0,2338
Mittel	0,2323	0,2291	0,2335

VII. Schwefelstäbchen I.

Gewicht 499 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 3,98 mm.

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	0,3740	0,3997	0,3985
	0,3808	0,4053	0,3969
	0,3838	0,4111	0,3921
Mittel	0,3795	0,4053	0,3958

VIII. Schwefelstäbchen II.

Gewicht 906 mg, Länge 20 mm, Durchmesser 5,37 mm

Funkenlänge	0,5 mm	1 mm	1,5 mm
$\alpha =$	0,4552	0,4528	0,4258
	0,4638	0,4549	0,4471
	0,4511	0,4520	0,4471
Mittel	0,4567	0,4532	0,4400

Aus diesen Zahlen ersieht man zunächst, dass thatsächlich in dem homogenen Feld unter diesen Bedingungen regelmässige Drehungen stattfinden, die in allen Fällen dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sind.

Dass die Mitte eines electrostatischen Feldes, welches von zwei Platten der angegebenen Grösse gebildet wird, homogen ist, wird nicht bestritten werden. Man wird aber vielleicht sagen können, dass zwar bei dauernder Ladung räumliche Homogenität vorhanden wäre, dass aber bei den raschen *Oscillationen* der Entladungen der Leydener Flasche zunächst eine zeitliche und dadurch im Felde auch eine räumliche Inhomogenität entstehen könne. Es würde das heissen, dass für die hier inbetracht kommenden Schwingungen in dem Raum zwischen den Condensatorplatten schon merkliche Verschiedenheiten der Phasen auftreten. An sich ist diese Vermuthung wohl berechtigt und wir glauben auch in einer späteren Mittheilung das Mitwirken dieser Verhältnisse beweisen zu können. Eine solche Phasendifferenz würde eine räumliche Inhomogenität

in den verschiedenen aufeinander folgenden Schichten parallel den Condensatorplatten (nicht innerhalb jeder solchen Schicht) hervorbringen und könnte dadurch immerhin drehende Wirkungen verursachen. Dass aber die Ursache der Erscheinungen darin nicht liegt, wird dadurch bewiesen, dass wir dieselben Resultate auch bei ganz langsamen Oscillationen (ca. 60 pro sec) und auch bei rein statischer Ladung erhielten. Um sehr langsame Oscillationen anzuwenden, brauchten wir blos die Kugeln des Funkenmikrometers so weit auseinander zu schieben, dass kein Funke mehr übergang. Dann folgten sich die Ladungen nur in dem Tempo, in dem der Unterbrecher des Ruhmkorff spielte. Wir erhielten dabei je nach der angewendeten Spannung Drehungen von derselben Grösse, wie bei raschen Oscillationen und z. B. bei den obigen Substanzen folgende Werthe von α

Paraffinplatte I	Paraffinplatte II	Schwefelplatte I	Schwefelplatte II
0,6152	0,8789	1,260	1,684
Paraffinstäbchen I	Paraffinstäbchen II	Schwefelstäbchen I	Schwefelstäbchen II
0,1656	0,2281	0,3625	0,4834

Durch die Oscillationen ist also die Erscheinung nicht bedingt. Eine weitere Vermuthung könnte dahin gehen, dass die Erscheinungen durch *Rückstandsbildung* oder *Hysteresis* verursacht sind. Man wird diese Vermuthung nicht anwenden können auf den Schwefel, von dem Boltzmann gezeigt hat, dass er keine Nachwirkung zeigt. In unseren Versuchen würde sich die Nachwirkung in der Weise aussprechen, dass das Dielectricum unter dem Einfluss der Oscillationen selbst geladen wird und daher je nach seiner Ladung eine andere Stellung im Felde annimmt. Die Hysteresis würde sich also durch eine Veränderung der Nulllage nach jedem Versuch kenntlich machen. Eine solche zeigte sich thatsächlich in manchen Fällen, bei Schwefel aber nie, und auch bei Paraffin, wo sie deutlich war, betrug die Nullpunktverschiebung nach längerer Einwirkung der Ladungen nur einen oder einige Scalentheile. Also auch darauf können die Erscheinungen nicht beruhen.

Der Einwand, dass *Leitung* vorhanden wäre, wird bei solchen Isolatoren wie Schwefel, Paraffin, Schellack und Celluloid, (mit denen wir ganz ebensolche Resultate erhielten), nicht

erhoben werden können. Ebenso wenig wird man die Erscheinungen auf etwaige *Krystallstruktur* schieben können, da sie sich in Schellack ebenso wie bei Schwefel ergaben. Durch *Electrostriction* werden die Körper allerdings etwas deformirt, doch sind die Kräfte zu klein, um wesentliche Deformationen hervorzubringen und ausserdem müssten die Drehungen dann den vierten Potenzen der Potentialdifferenz, nicht den Quadraten proportional sein.

Wir können daher aussprechen, dass es eine Eigenschaft vollkommen homogener und isotroper dielectricischer Körper ist, im homogenen electrostatischen Felde Drehungsbewegungen ausführen.

Nach den oben angeführten Betrachtungen erfordert dieses Resultat, wenn man die Maxwell-Hertz'sche Theorie der Dielectrica annimmt, eine besondere Erklärung, da diese einen dielectricischen Körper als einen ganz stetigen ansieht, ohne auf die Molecularstruktur desselben Rücksicht zu nehmen, da sie also, wie Fresnel es für das Licht that, die durchsichtigen Körper ersetzt durch einen idealen homogenen Aether von besonderer Elasticität. In der Theorie, die Poisson für die magnetische Induction aufgestellt hat und die von Mosotti und Faraday für die Dielectrica acceptirt wurde, findet man zunächst auch keine Erklärung, wenn man, wie Mascart und Joubert, das Dielectricum aus leitenden Partikeln (Kugeln) bestehen lässt, welche in einen nicht leitenden Stoff eingeschlossen sind *und sich gegenseitig nicht beeinflussen*. Es lässt sich leicht einsehen, dass, wenn die leitenden Partikeln keine Einwirkung auf einander ausüben, dass dann bei dieser Theorie von einer Drehung, sogar bei einem beliebig gestalteten dielectricischen Körper keine Rede sein kann. Denn in jeder Kugel bilden sich die beiden Pole in der Richtung der Kraftlinien des Feldes und es ist daher kein Grund für eine Drehung vorhanden.¹⁾

Wenn dagegen, wie es bei der Nähe der leitenden Partikel sein muss²⁾, eine gegenseitige Einwirkung derselben auf einander angenommen wird, so sind unsere Erscheinungen ver-

1) Vgl. Mascart, Handbuch der statischen Electricität (deutsch von Wallentin) 1. p. 618.

2) Mascart u. Joubert, Electricität und Magnetismus. 1. § 167.

ständig. Denken wir uns nämlich eine Reihe von leitenden Kugeln auf einer nicht leitenden Axe befestigt und in ein electrostatisches Feld gebracht, dessen Kraftlinien den Winkel δ mit der Axe bilden. Die Kugeln sollen auf einander einwirken. Dann ist die electriche Axe jeder Kugel nicht den Kraftlinien parallel, sondern sie bildet kleinere Winkel als δ mit der gemeinsamen Axe der Kugeln, Winkel, die von Kugel zu Kugel variiren können. Daher sind die einzelnen Kugeln nicht im Gleichgewicht im Felde, sondern es wirkt auf sie und daher auf das ganze System ein Kräftepaar, welches die gemeinsame Axe den Kraftlinien parallel zu stellen sucht.

Dies ist aber gerade das Ergebniss unserer Beobachtungen. Betrachtet man die leitenden Kugeln als von molecularer Grösse, so hat diese Constitution eines Dielectricums nichts, was nicht unseren allgemeinen Anschauungen über die Molecularconstitution der Körper entspricht.

Nach dieser Sachlage ist die Behandlung der Poisson'schen Theorie, wie sie von den französischen Autoren gegeben wird, mit den Thatsachen nicht in Einklang und man muss vielmehr die strenge Theorie zu Hülfe nehmen, welche eine Einwirkung der polarisirten Elemente auf einander annimmt. Daraus lassen sich dann unsere Erscheinungen entwickeln.

Wenn die x -Axe die Rotationsaxe unseres Ellipsoids ist, wenn ferner P die electriche Kraft in unserem Felde, d. h. die Potentialdifferenz W der Platten dividirt durch den Abstand ($P = W/d$) ist, wenn ferner P mit der x -Axe den Winkel φ bildet und wenn mit κ die Dielectrisirungsconstante ($1 + 4\pi\kappa$ ist die Dielectricitätsconstante), mit M das Torsionsmoment der unifilaren Aufhängung bezeichnet wird, so ist der dielectriche Körper im Gleichgewicht, wenn er sich um einen Winkel α gedreht hat, sodass

$$\frac{M\alpha}{\cos 2\alpha} = \frac{\kappa^2 P^2 \sin 2\varphi (B_0 - A_0) V}{(1 + \kappa A_0)(1 + \kappa B_0)}$$

ist. Darin ist V das Volumen des Ellipsoids und A_0, B_0 sind Constanten, die von dem Axenverhältniss abhängen. Es lassen sich dadurch die Dielectricitätsconstanten der Körper bestimmen.

Wir kommen darauf in einer folgenden Arbeit zurück.

München, Physik. Inst. d. Univers., Nov. 1893.

8. *Ueber Dielectricitätsconstanten fester und optische Brechungsexponenten geschmolzener Salze;*
von Leo Arons.

Im Jahre 1892 veröffentlichte Bouty¹⁾ eine Arbeit „Ueber die Coexistenz der Dielectricität und der electrolytischen Leitung“. Die Ergebnisse Bouty's boten zwar an sich kein besonderes Interesse, da Cohn und ich²⁾ dieselben bereits einige Jahre vorher bedeutend schlagender nach der gleichen experimentellen Methode erhalten hatten, weil wir mit vollkommeneren Apparaten als Bouty arbeiteten. Dagegen schrieb Bouty denjenigen seiner „Messungen, die mit festen Salzen ausgeführt wurden, besondere Wichtigkeit zu“; denn, sagt er an einer anderen Stelle, „wir haben hier Körper, bei welchen das dielectrische Vermögen und die Leitung, deren Superposition wir eben festgestellt haben, denselben Molecülen angehören“. Bouty hatte diese Messungen mit Condensatoren ausgeführt, die mit geschmolzenem und wieder erstarrtem KNO_3 , NaNO_3 und mit einer Mischung $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ (nach gleichen Aequivalenten) gefüllt waren. Versuche, die ich im Jahre 1890 mit geschmolzenem KNO_3 nach der Schiller'schen Methode angestellt hatte, liessen mich bezweifeln, dass gerade bei diesen Dielectricis die Verhältnisse so einfach liegen; ich habe deshalb die Messungen nach Erscheinen der Bouty'schen Arbeit von neuem aufgenommen und will im Folgenden die Ergebnisse derselben kurz mittheilen; hinzufügen werde ich einige Beobachtungen, welche andere Eigenschaften geschmolzener und erstarrter Salze betreffen und mit dem eigentlichen Inhalt des folgenden nur in losem Zusammenhange stehen.

I. **Messung der Dielectricitätsconstante von KNO_3 , NaNO_3 und $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$.**

Wie bereits oben bemerkt, bediente ich mich der Schiller'schen³⁾ Methode zur Messung der Dielectricitätsconstanten. Als

1) E. Bouty, Ann. de chim. (6) 27. p. 62. 1892; L. Graetz, Phys. Rev. 2. p. 478 u. 588. München 1892.

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. 33. p. 24. 1888.

3) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 555. 1874.

Condensator benutzte ich den gelegentlich einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebenen Flüssigkeitscondensator, dessen Platten durch Quarzplättchen voneinander getrennt waren. In dem cylindrischen Gefäss, dessen Boden mittels einer Libelle genau horizontal gestellt war, wurde das betreffende Salz geschmolzen; hierzu wurden zunächst zwei Bunsen'sche Dreibrenner benutzt; nachdem sich der Boden des Gefässes mit einer flüssigen Salzschrift bedeckt hat, reichte für die weitere Schmelzung ein Dreibrenner hin; es war wünschenswerth, die Temperatur nicht unnöthig hoch steigen zu lassen, um die Umwandlung in Nitrite unter O-Entwicklung zu vermeiden.²⁾ Nachdem das Gefäss bis 1—2 cm unter dem Rande mit dem geschmolzenen Salze gefüllt war, wurden drei Quarzplättchen hineingeworfen und mit einem Glasstab in die geeigneten Lagen gebracht, darauf die Mittelplatte zunächst vertical eingesenkt und unter Vermeidung des Zurückbleibens von Luftblasen langsam in ihre horizontale Lage auf die Quarzstücke gebracht; in gleicher Weise wurde mit den die obere Belegung bildenden halbkreisförmigen Platten verfahren. Erst nachdem alles an Ort und Stelle war, wurde die Flamme gelöscht und abgewartet, bis das Ganze erstarrt war. Schon hier sei bemerkt, dass KNO_3 und NaNO_3 in krystallinischem Gefüge erstarrte, während das Gemisch aus beiden, entsprechend den Moleculargewichten, eine porzellanartige Masse lieferte. Risse, wie sie Bouty beschreibt, habe ich nur an der Oberfläche des NaNO_3 beobachtet; aber auch diese reichten nicht bis zu den für die electrischen Vorgänge in Betracht kommenden Schichten hinab. Das Einbetten in die grosse Masse des Salzes scheint mir ein wesentlicher Vortheil gegenüber Bouty's Verfahren, der seine — verhältnissmässig kleinen — mit Klemmen zusammengeschraubten Condensatorplatten in das flüssige Salz taucht und bei beginnender Erstarrung herauszieht.

A. KNO_3 . Es zeigte sich, dass die Dielectricitätsconstante stets mit der Zeit erheblich abnahm. Es wurden deshalb die

1) Arons, Wied. Ann. 35. p. 291. 1888.

2) Eine von meinem Collegen Hrn. Rimbach im chem. Institut nach den Versuchen vorgenommene Analyse zeigte, dass das KNO_3 gar kein Nitrit enthielt, das NaNO_3 wohl Spuren, die sich aber quantitativ nicht bestimmen liessen.

Versuchsreihen immer über mehrere Tage ausgedehnt. Die Dauer der electrischen Schwingungen, wenn nur das Electrometer mit der secundären Spirale des Inductoriums in Verbindung stand (T_0), wurde, ebenso wie die Schwingungsdauer T_2 , wenn der mit dem Salz gefüllte Condensator angeschlossen war, täglich bestimmt. Die Schwingungsdauer T_1 für den Condensator in Luft wurde vor und nach der Versuchsreihe bestimmt; in dem Ausdruck für die Dielectricitätsconstante

$$\mu = \frac{T_1^2 - T_0^2}{T_1^2 - T_2^2}$$

wurden immer die zusammengehörigen Werthe berücksichtigt, sodass etwaige Aenderungen in der Capacität des äusseren Systems eliminirt waren. Ich theile die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen mit. In der ersten Columne steht die Zeit, welche seit dem Beginn des Erstarrens verflossen, in der zweiten die Dielectricitätsconstante.

Tabelle 1.

Nach	16	36	64	108	132	156	180	204	300	Stunden
betrug μ	4,00	3,50	3,33	3,12	2,90	2,89	2,93	2,89	2,90	

Die zweite Versuchsreihe ist deshalb von Interesse, weil sie bald nach dem Anfang des Erstarrens begonnen wurde. Bekanntlich gibt sich bei Anwendung der Schiller'schen Methode ein etwa vorhandenes Leitungsvermögen der Substanz im Condensator durch eine erhebliche Verstärkung der selbstverständlich immer vorhandenen Dämpfung der Schwingungen zu erkennen. Bei Reihe I war die Dämpfung zu gering, um auf die Schwingungsdauer einen Einfluss ausüben zu können. Auch in der folgenden Reihe II bedurfte es nur für die erste Messung ($\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Erstarren an der Oberfläche) einer Berücksichtigung der Dämpfung. ($T_2^2 = T_3'^2(\pi^2/(\pi^2 + \lambda^2))$, wenn T_2' die bei dem logarithmischen Decrement λ beobachtete Schwingungsdauer).

Tabelle 2.

Nach	0,5	1,3	1,8	3,5	5,5	Stunden
betrug μ	5,73	4,45	4,30	4,21	4,18	

Nach	1	1,5	3	3,5	4	4,5	5	6	7	8	15	18	Tagen
betrug μ	3,65	3,41	2,95	2,87	2,71	2,68	2,63	2,59	2,56	2,55	2,54	2,56	

Die Abnahme von μ ist also in den ersten Stunden eine ausserordentlich grosse; sie wird bald ziemlich klein und erscheint in beiden Reihen in 5—6 Tagen beendet zu sein. Die endlichen Werthe von μ nach I. und II. weichen nicht unerheblich voneinander ab.

Bouty scheint ähnliche Erfahrungen gemacht zu haben, denn er schreibt „ KNO_3 und NaNO_3 im reinen Zustande, die bezüglich bei 327° und 298° schmelzen, sind für diese Versuche relativ schwierig zu handhaben“ . . . „Die Mischung zu gleichen Aequivalenten KNO_3 und NaNO_3 , die viel leichter schmelzbar ist (Temp. 219°), liefert im Gegentheil eine Masse von porzellanartigem Aussehen, welche zusammenhängend in der Structur und sehr fein krystallinisch ist. . . Diese Mischung also habe ich für die definitiven Versuche hauptsächlich benutzt.“

B. $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$. Vor der Mittheilung meiner Versuchsergebnisse mit der Mischung $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ erlaube ich mir zwei Bemerkungen. Erstens sind auch für diese Mischung die von Bouty erhaltenen Resultate recht wenig übereinstimmend; er findet für die Dielectricitätsconstanten an dem nämlichen Condensator gemessen

1	2	3	Tage nach der Zusammensetzung.
$\mu = 3,76$	$3,69$	$4,01$.	

Bouty schreibt die Abweichungen der Ungenauigkeit einer Methode zu, wogegen bei dem unregelmässigen Gang der Werthe kaum etwas einzuwenden ist. Aber abgesehen hiervon ist zweitens zu fragen, ob man die Ergebnisse mit der *Mischung* wirklich als Beweis des Satzes betrachten darf, dass hier „das dielectricische Vermögen und die Leitung denselben Moleculen angehören“? Bezüglich des KNO_3 und NaNO_3 bemerkt Bouty nur, dass der Werth $\mu = 4$, den er als den besten für die Mischung betrachtet, „auch dem reinen KNO_3 und NaNO_3 zuzukommen scheint“. Für KNO_3 liegt der Werth innerhalb der von mir beobachteten. Für NaNO_3 erhalte ich, wie wir unten sehen werden, eine erheblich grössere Dielectricitätsconstante.

Nach meinen eigenen Erfahrungen mit der Mischung $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ kann ich zunächst bestätigen, was Bouty über das Aussehen derselben mittheilt. Um so mehr war ich

überrascht, bei der Messung der Dielectricitätsconstante ebenfalls eine erhebliche Abnahme dieser Grösse mit der seit der Erstarrung verflossenen Zeit zu finden. Das Ergebniss einer Versuchsreihe war z. B.

Tabelle 3.

nach	0,5	0,75	1,5	2,5	5,5	6,5	8,5	11,5	14,5	Tagen
betrug μ	7,48	7,48	7,11	6,76	6,21	6,14	5,89	5,73	5,53	

Es scheint, dass die Aenderungen etwas langsamer vor sich gehen, dafür aber länger andauern, als beim reinen KNO_3 .

Eine ziemlich einleuchtende Erklärung dieser sonderbaren Thatsachen lässt sich nun geben, wenn wir noch das Verhalten des reinen NaNO_3 ins Auge fassen.

C. Ich führte schon oben an, dass ich nur beim NaNO_3 sichtbare Risse in der erstarrten Masse erblicken konnte; dieselben verliefen ziemlich genau vertical abwärts; in die untersten Schichten, die für die Messung in Betracht kamen, schienen sie nicht einzudringen. Das Gemisch erstarrte, wie gesagt, porzellanartig mit ebener Oberfläche, das KNO_3 wurde wellig; es blieb am Rande und namentlich um die Zuleitungsdrähte etwas höher stehen und zeigte dazwischen sanft gekrümmte Einsenkungen. Anfangs war wenigstens die oberste Schicht durchsichtig. Sehr bald wurde aber auch diese, wie das Innere schon vorher, milchweiss; lange Zeit hindurch noch nach Tagen war ein gelegentliches Knistern und Knacken in der Masse zu hören. Das NaNO_3 dagegen erstarrte wieder mit ziemlich ebener Oberfläche, welche eine ganze Reihe ziemlich grosser Krystallflächen erkennen liess und bis in Tiefe von einigen Millimetern durchsichtig blieb. Die oben erwähnten verticalen Risse bildeten sich unter lautem Krachen, das mit der Zeit schwächer wurde, ohne so bald ganz aufzuhören. Gleichzeitig ergab sich, dass die Dielectricitätsconstante, welche sich auch kurz nach dem Erstarren nur sehr wenig änderte, sehr bald constant wurde, soweit sich das bei dem etwas schwankenden Verlauf der beobachteten Werthe mit der Zeit behaupten lässt.

So war z. B.

nach	1	2	3	5	6	7	8	9	10	12	Tagen
μ	5,32	5,29	5,19	5,21	5,15	5,30	5,12	5,06	5,12	5,18	

Ich betone, dass der meines Erachtens besonders charakteristische Werth von μ nach Verlauf von 7 Tagen wegen seiner Auffälligkeit für den ersten Anblick durch eine besonders grosse Zahl sehr gut übereinstimmender Schwingungsdauermessungen festgelegt ist.

Eine zweite Reihe gibt Rechenschaft von den Aenderungen sofort nach dem Erstarren, die Zeit der sichtbaren Rissbildung also inbegriffen. Es war (die absoluten Werthe sind mangels einer besonderen Messung des Luftcondensators nicht ganz sicher)

nach	0,5	2	7	24	120	Stunden
μ	6,21	5,76	5,61	5,78	5,52	

Abgesehen vom allerersten Werth (bei welchem ohnedies eine schnell verschwindende Dämpfung die Beobachtung etwas unsicher machte) ist kaum eine nennenswerthe Abnahme der Dielectricitätsconstante festzustellen.

D. Sämmtliche Erscheinungen lassen sich nun erklären, wenn man berücksichtigt, dass das KNO_3 im allgemeinen in sechsseitigen Prismen des rhombischen Systems krystallisirt, dagegen nahe dem Schmelzpunkt in die rhomboedrische Form übergeht¹⁾, und wenn man zu dieser *Thatsache* die *Annahme* fügt, dass das rhomboedrische KNO_3 eine viel grössere Dielectricitätsconstante besitzt als das rhombische. Die anfänglich rasche, sodann langsamer einem Endwerth zustrebende Abnahme der Capacität des mit KNO_3 gefüllten Condensators würde der Umwandlung der rhomboedrischen in die rhombische Krystallform entsprechen; als Dielectricitätsconstante des gewöhnlichen rhombischen KNO_3 hätten wir mithin den Werth 2,5 anzusehen.²⁾ Ganz ähnlich wird es sich mit dem Gemisch $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ verhalten müssen; nur wird hier die Umwandlung des rhomboedrischen in das rhombische KNO_3 viel langsamer vor sich gehen, da die Gegenwart des rhomboedrischen NaNO_3 der gleichen Form des KNO_3 eine grössere Stabilität

1) Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 618 ff. 1889; vgl. G. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 13 f. 1885.

2) Selbstverständlich kann es sich, da die Dielectricitätsconstante der KNO_3 -Krystalle höchst wahrscheinlich nach nach den verschiedenen Richtungen verschieden sein wird, nur um einen Mittelwerth handeln.

verleib
dass e
der rh
geseh
consta

N
diejeni
 NaNO_3
so erh

a) P_1

für μ_1
 $\mu = 5$
sprech
 $\mu = 2$
des rh
Theil
deuten
näher
Dichte
und S
der C
Grund
E
die D
nämlic
(für S
als W
wird
consta

1
2
des G
ponent
3
dings
vermö
4
substa

verleiht (Isodimorphie). Ja, wir werden annehmen dürfen, dass ein nicht unerheblicher Theil des KNO_3 der Mischung in der rhomboedrischen Form verbleibt, wodurch sich — abgesehen von der grösseren Dichte¹⁾ — die grosse Dielectricitätsconstante erklären würde.

Nehmen wir die Dielectricitätsconstante des NaNO_3 zu 5,2, diejenige der Mischung zu 5,5, die Dichte der Fällung bei NaNO_3 zu 1,9, bei KNO_3 zu 1,8, bei der Mischung zu 2,0¹⁾, so erhalten wir nach der Mischungsformel

$$a) \quad p_1 \frac{\mu_1 - 1}{\mu_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} + p_2 \frac{\mu_2 - 1}{\mu_2 + 2} = (p_1 + p_2) \frac{\mu - 1}{\mu + 2} \cdot \frac{1}{d} \left[\begin{matrix} p_1 = 101 (\text{KNO}_3) \\ p_2 = 85 (\text{NaNO}_3) \end{matrix} \right]$$

für μ_1 (KNO_3) ca. 4,5; hierbei ist zu berücksichtigen, dass $\mu = 5,5$ für die Mischung noch nicht dem Endwerth zu entsprechen scheint. Da wir dem rhombischen KNO_3 den Werth $\mu = 2,5$ zuschreiben müssen, so ist die Dielectricitätsconstante des rhomboedrischen KNO_3 , selbst wenn wir einem erheblichen Theil der Gesamtmenge diese Krystallform zuschreiben, bedeutend grösser als 4,5 anzunehmen.²⁾ Eine weitere auch nur näherungsweise Rechnung ist nicht möglich, da wir über die Dichte der rhomboedrischen Form nichts anzugeben wissen und Schlüsse auf das Verhältniss der Dielectricitätsconstanten der Componenten zum Gemisch bestenfalls, wie oben, auf Grund der Formel (a) gezogen werden können.³⁾

Berücksichtigt man, dass nach Messungen von Borel⁴⁾ die Dielectricitätsconstanten nach verschiedenen Richtungen im nämlichen Krystall erheblich voneinander abweichen können (für $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$ findet Borel für die drei Hauptrichtungen als Werthe der Dielectricitätsconstante 8,28, 6,05, 5,26), so wird man unsere Annahme sehr verschiedener Dielectricitätsconstanten für dieselbe Substanz (KNO_3) in verschiedenen

1) Vgl. u. p. 107.

2) Im eben berechneten Falle ist übrigens die Dielectricitätsconstante des Gemisches grösser, als jede der Dielectricitätsconstanten der Componenten (Dichte).

3) Auch für die Verwendung dieser Formel kann man nur die allerdings sehr weitgehende Leistung der analogen für das optische Brechungsvermögen anführen. Vgl. Nernst, Theoret. Chem. p. 95 u. p. 259 ff.

4) Borel, Rech. des Constantes diélectriques principales de quelques substances cristallisées biaxes etc. Dissert. Genève 1893.

Krystallformen für nicht unberechtigt halten dürfen. Gleichzeitig beantwortet sich die oben gestellte Frage, ob die Versuche Bouty's mit der Mischung $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ ihn zu der Behauptung berechtigen, dass hier „das dielectrische Vermögen und die Leitung denselben Molecülen angehören“ dahin, dass für diesen Nachweis, auf den er ganz besonderen Werth zu legen scheint, gerade die Mischung mit ihren vermuthlich in sehr verschiedenen und wechselnden Zuständen befindlichen Molecülen durchaus ungeeignet ist.

II. Es liegt die Frage nahe, ob nicht auch die Messung anderer physikalischer Constanten dieser Salze und ihrer Mischungen auf Vorgänge wie die oben geschilderten hinweisen. 1. Hier ist zunächst daran zu erinnern, dass das electrische Leitungsvermögen des KNO_3 zwischen 220 und 250° eine sehr schnelle Zunahme erfährt, während die weitere Steigerung auch über den Schmelzpunkt (336°) hinaus ziemlich constant bleibt. In der folgenden Tabelle enthält die erste Reihe die Temperaturen von 10 zu 10° ansteigend, die zweite die specifischen Leitungsvermögen ($k \cdot 10^8$) nach Graetz¹⁾; die dritte enthält als Maass der Zunahme die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Werthe von k dividirt durch ihr arithmetisches Mittel (mit 100 multiplicirt).

t	220	230	240	250	260	270	280	290	300
$k \cdot 10^8$	3	21	225	2500	3300	3500	3550	4000	4700
$\frac{k_2 - k_1}{\frac{1}{2}(k_1 + k_2)} \cdot 10^3$	—	300	336	330	56	12	2	24	32

t	310	320	330	340	350	360	370	380
$k \cdot 10^8$	4900	5800	6000	6700	7050	7400	7730	8120
$\frac{k_2 - k_1}{\frac{1}{2}(k_1 + k_2)} \cdot 10^3$	8	34	8	22	10	10	8	10

Vergleichen wir damit den Verlauf des Leitungsvermögens mit der Temperatur bei den Silberhaloiden²⁾ nach Kohlrausch, so finden wir beim AgBr (Schmelzpunkt 420°) einen durchweg gleichmässigen Verlauf, beim AgCl (Schmelzpunkt 487°) ein

1) Graetz, Wied. Ann. 40. p. 18. 1890.

2) Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 642. 1882.

rapideres Anwachsen zwischen $450-500^{\circ}$, beim AgJ (Schmelzpunkt 550°) ein solches bei $130-150^{\circ}$. Dieses rapidere Anwachsen ist beim AgCl durch die Vorgänge beim Schmelzen bedingt; auch beim AgJ können wir intramoleculare Vorgänge zur Erklärung heranziehen, die sich auch anderweitig bemerkbar machen — das geschmolzene Salz zieht sich beim Erstarren zusammen, bis bei 142° eine plötzliche Ausdehnung stattfindet, die das Volumen über dasjenige beim Schmelzpunkt vergrössert.¹⁾ Beim KNO_3 dürfen wir vielleicht annehmen, dass sich im fraglichen Temperaturintervall die rhomboedrische Modification in grösserem Maassstabe bildet und hierdurch das Leitungsvermögen erheblich gebessert wird.

2. Ich habe die Aenderung der electromotorischen Kräfte zwischen Pt- und Al-Bleichen, die in die geschmolzenen Salze getaucht wurden, vor, während und nach dem Erstarren mit Hülfe eines Thomson'schen Quadrantelectrometers verfolgt. Das KNO_3 setzte z. B. mit einem Werth von 0,74 Volt ein, während der Tiegel über der Flamme stand; sobald die Flamme entfernt war, begann die electromotorische Kraft zu sinken bis auf Werthe von 0,50 Volt, in dieser Zeit hat sich zunächst eine feste Oberfläche und im Innern am Rande und um die Electroden eine durchsichtige krystallinische Masse gebildet. Sobald die ganze Masse erstarrt und unter starkem Krachen weiss und undurchsichtig wurde, stieg die electromotorische Kraft auf 1,11 Volt. Während dieses Ansteigens zeigt das Electrometer bei besonders starkem Krachen sehr schnelle Zuckungen; ist der Maximalwerth erreicht, so steht das Electrometer 5 bis 8 Minuten ziemlich unverändert; sodann erfolgt eine Abnahme auf Werthe von ca. 0,8 Volt, Werthe, die constant bleiben, so lange das stetig abnehmende Leitvermögen einigermaassen zuverlässige Ablesungen gestattet.

Aehnlich verhielt sich die Mischung $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$. Beim Löschen der Flamme betrug z. B. die electromotorische Kraft zwischen den nämlichen Electroden in der Mischung 0,47 Volt; sie sank in 10 Minuten auf 0,15 Volt, während die Masse erstarrte; in den folgenden 8 Minuten trat ein regelmässiges Anwachsen der electromotorischen Kraft bis auf 0,72 Volt ein, die nach weiteren 20 Minuten noch 0,67 Volt betrug.

1) Fittig, Anorgan. Chem. p. 272.

Bei NaNO_3 konnte ich nur eine regelmässige Abnahme der electromotorischen Kraft von Werthen von 0,50 Volt auf solche von 0,15 Volt beobachten.

Wurden dieselben Electroden in concentrirte Lösungen von KNO_3 , $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ und NaNO_3 eingetaucht, so zeigten sie anfangs Werthe der electromotorischen Kraft von 0,75 Volt, entsprechend 0,55 bis 0,44 Volt und 0,51 Volt, ungefähr dieselben wie in dem geschmolzenen Salze. Die electromotorische Kraft der Ketten mit den concentrirten Lösungen nahm mit der Zeit ab. Auch die Beobachtungen über die electromotorische Kraft in den geschmolzenen und erstarrenden Salzen können durch den Uebergang des KNO_3 aus der rhomboedrischen in die rhombische Form erklärt werden.

3. Die auffallend starken Aenderungen der Dielectricitäts-constante im erstarrenden Kalisalpeter legten die Frage nahe, ob sich vielleicht für die Lichtbrechung ebenfalls auffällige Resultate ergeben würden. Ich bin dieser Frage insofern näher getreten, als ich den Brechungsexponenten der geschmolzenen Salze zu bestimmen suchte. Die Kenntniss dieser Grösse dürfte für eine ganze Anzahl von Physikern und Chemikern von Interesse sein; schwankt man doch für die Ermittlung eines mittleren Brechungsexponenten bei den optisch ein- und zweiaxigen Krystallen zwischen verschiedenen Annahmen¹⁾, während die Bestätigung des Satzes: „dass die spezifische Brechung eines festen Körpers nicht beeinflusst wird durch den Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand“²⁾ durch die Beobachtung an Salzlösungen bisher nur mangelhaft erfolgt ist. Der Brechungsexponent desselben Körpers in festem und flüssigem Zustand ist, soviel ich weiss, bisher nur für Wasser (Eis) und Phosphor³⁾ gemessen worden, abgesehen von einigen älteren Bestimmungen für Bienenwachs und Zucker von Malus und Young. Ich bediente mich für meine Bestimmungen der etwas modificirten Chaulnes'schen Methode, indem ich mittels der Mikrometerschiebung eines Zeiss'schen Mikroskops (Objectiv A Ocular III) den optischen Abstand zweier Marken einmal in Luft, sodann im geschmolzenen Salz bestimmte; der

1) Vgl. z. B. Le Blanc, Z. f. ph. Ch. 4. p. 550. 1889.

2) Bedson u. Carleton Williams, Chem. Ber. 14. p. 2549. 1881.

3) Damien, J. d. Phys. 10. p. 198 u. 394. 1881.

Quotie
Als M
recht
stand
Grenz
blech
aus S
manuf
verfert
waren
Höhlu
der S
erhitz
innere
dem I
selber
von d
I
zwing
angep
Platin
Glimm
zwing
Metal
skops
werde
durch
glühl
20°
unab
perat
werde
D-Li
gefär
Licht
gesch
zweit
expo
noch

Quotient beider Grössen ist der gesuchte Brechungsexponent. Als Marken dienten die Punkte *A* und *B* eines kleinen aufrecht stehenden Platinbleches von der Form Fig. 1. Der Abstand *AB* betrug stets etwa 3,5 mm; er findet eine obere Grenze in der Höhe der Mikrometerverschiebung. Das Platinblech stand vertical in rechteckigen Kästchen, die ich anfangs aus Speckstein schnitt, bis mir später die Königl. Porcellanmanufactur nach dem Muster derselben Kästchen aus Porcellan verfertigte, die natürlich viel dauerhafter sind. Die Seiten waren etwa $18 \times 18 \times 23$ mm, während die ebenfalls rechteckige Höhlung nur Seiten von $9 \times 9 \times 14$ mm hatte. Die Schmelzung der Salze geschah durch ein dünnes, galvanisch erhitztes Platinblech (Fig. 2), welches sich dem inneren Boden des Kästchens, sowie den beiden dem Platinblech (Fig. 1) parallelen Wänden desselben anschmiegte, sodass die kleine Salzmenge von drei Seiten erhitzt wurde.



Fig. 1.

Das Platinblech 2 wurde mittels einer grossen Messingzwinde an die entsprechenden äusseren Wände des Kästchens angepresst; zwischen das Messing und das Platin wurden behufs electricischer Isolirung Glimmerstückchen gelegt. Die Messingzwinde konnte ihrerseits durch geeignete Metallfedern auf dem Objecttisch des Mikro-



Fig. 2.

skops, der mit dicker Asbestpappe bedeckt war, befestigt werden. Die Beleuchtung der Punkte *A* und *B* lieferte das durch eine Linse concentrirte Licht einer Auer'schen Gasglühlichtlampe. Bestimmungen mit Wasser lieferten für 20° $n = 1,3336$ und $n = 1,3339$ in zwei von einander völlig unabhängigen Versuchsreihen, während für dieselbe Temperatur $n_D = 1,3329$, $n_g = 1,3350$ ist. Unsere Messungen werden also ungefähr für Licht von der Wellenlänge der *D*-Linie gelten. Dispersionsbestimmungen durch Einschalten gefärbter Gläser resp. Lösungen gaben wegen der geringeren Lichtstärke weniger gute Resultate. Uebrigens sind bei den geschmolzenen Salzen die Resultate viel unsicherer; nur die zweite Stelle hinter dem Komma dürfte bei den Brechungsexponenten noch einigermaassen sicher sein. Trotzdem ist noch die nur mit wenigen Einheiten der dritten Decimale ins

Gewicht fallende Correction wegen der Temperatúrausdehnung des Platinbleches *AB* berücksichtigt.

Ich gebe in der folgenden Tabelle die Resultate für die untersuchten Salze und einige weitere Substanzen.

1 Substanz	2 Schmelzpunkt	3 n geschmolzen	4 n_D fest	5 Dichte (geschmolzen)	6 Dichte (fest)
KNO ₃	327—353	1,404	$\left\{ \begin{array}{l} 1,3346 \\ 1,5056 \\ 1,5064 \end{array} \right\}$ Mittel 1,4489	1,86	2,06—2,11
NaNO ₃	298—330	1,455	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5874 \\ 1,3361 \end{array} \right\}$ Mittel 1,4617	1,89	2,20—2,27 (1,90 Tage)
LiNO ₃	264—267	1,498	—	—	2,33—2,44
AgNO ₃	212—224	1,691	—	—	4,24—4,36
TiNO ₃ ¹⁾	205	1,746	—	—	5,55—5,8
KClO ₃	359—372	1,397	—	1,97	2,32—2,35
NaClO ₃	302	1,439	1,515	2,08	2,29
S	113	1,962	$\left\{ \begin{array}{l} 1,9579 \\ 2,0377 \\ 2,2453 \end{array} \right\}$ Mittel 2,080	1,811	2,07
Paraffin	54	1,499	$\left\{ \begin{array}{l} 1,53 \\ 1,48 \end{array} \right\}$ ²⁾	0,776 ³⁾	0,78
Kolophonium	—	1,53	1,545	—	—

Die Bestimmung der Dichte der flüssigen Substanzen (Spalte 5), wurde in gewöhnlichen Pyknometerfläschchen vorgenommen, ohne den eingeschliffenen Stöpsel mit Capillare zu verwerthen. Auf einem Sandbad wurden die Flaschen, deren Gewicht mit und ohne Wasserfüllung vorher ermittelt war, in der Nähe des Schmelzpunktes mit dem betreffenden Salz gefüllt und nach dem Erstarren und Erkalten gewogen. Die Ausdehnung des Glasgefäßes wurde in Rechnung gezogen.

geschmolzen	Spec. Gewicht	Mittel	Quincke ⁴⁾	Poincaré ⁵⁾
KNO ₃	1,851	1,870	1,86	1,84
NaNO ₃	1,878	1,90	1,88	1,84
NaClO ₃	2,09	2,07	2,08	—
KClO ₃	1,97	—	2,97	—

1) Das TiNO₃ verdanke ich der Güte meines Collegen Friedheim; das mir ebenfalls in reinem Zustand zur Verfügung gestellte Ti₂CO₃ zer setzte sich beim Schmelzen.

2) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 560. 1874.

3) Quincke, Pogg. Ann. 138. p. 153. 1869.

4) Quincke, Pogg. Ann. 138. p. 151. 1869.

5) Poincaré, C. R. 108. p. 138. 1889.

Fast sämmtliche Salze zeigten im Augenblick des Erstarrens eine plötzliche Volumveränderung, so dass, namentlich beim KNO_3 , erhebliche Massen aus dem Halse des Gefässes herausquollen. Die Ermittlung der Dichte der festen Stücke ergab, ebenfalls an verschiedenen Proben vorgenommen für

	Specificisches Gewicht			Mittel
KNO_3	1,74	1,78	1,85	1,81
NaNO_3	1,85	1,90	1,87	1,87
$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	1,96	—	—	1,96
NaClO_3	2,11	—	—	2,11
KClO_3	2,10	2,06	—	2,08

Der Kalisalpeter nimmt auch hier eine besondere Stellung ein. Das specifische Gewicht der festen Stücke ist geringer als das der geschmolzenen Masse. Die beiden ersten Werthe lieferten zwei Stücke aus einem Pyknometerfläschchen, bei dem die Erstarrung plötzlich unter Ausquellen eines grossen Theils der Masse (8,8 Proc.) vor sich ging; die ganze innerhalb des Pyknometers gebliebene Masse erschien beim Zerschlagen homogen. Den Werth 1,85 lieferte der Inhalt eines zweiten Pyknometers, bei dem weniger als 1 Proc. der Masse im Augenblick des Erstarrens austrat, da sich sofort der Hals des Gefässes verstopfte; dagegen wurde dieses Gefäss von seinem Inhalt zersprengt. Die eben besprochenen Zahlen dienten nur für die oben p. 101 angestellte Ueberschlagsrechnung. Diejenige für die geschmolzenen Salze möge zur Berechnung des Ausdrucks

$$A = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

und zum Vergleich desselben mit dem aus dem krystallisirten Zustand (d = Mittel der bei Landolt-Börnstein angegebenen Zahlen), sowie aus Lösungen erhaltenen Werthen A dienen. Brechungsexponent und Dichte der betreffenden Salzlösungen sind für KNO_3 von Le Blanc¹⁾, für NaNO_3 von van der Willigen²⁾ und Le Blanc³⁾, und für NaClO_3 von

1) Le Blanc, l. c.

2) Van der Willigen, Arch. d. Musée Teyler. 3. p. 15. 1870.

3) Le Blanc l. c.

Baden-Powell¹⁾ angegeben, der Salzgehalt auf 100 Gewichtstheile Lösung aus der Tabelle bei Landolt-Börnstein berechnet.

<i>A</i> berechnet	KNO ₃	NaNO ₃	NaClO ₃
für den Krystall	0,129	0,123	0,132
aus der Lösung	0,130	0,132	0,125
für das geschmolzene Salz	0,131	0,144	0,126

Sehr auffällig ist die Abweichung der Werthe von *A* bei NaNO₃ aus den Lösungen und aus dem geschmolzenen Salz. Auf die aus den Krystallzahlen berechneten Werthe ist kein Gewicht zu legen, da die Voraussetzungen der Theorie auf die Krystalle kaum zutreffen dürften.

Physikal. Inst. der Univ. Berlin.

1) Baden-Powell.

9. Zur Theorie des Capillarelektrometers; von K. Schreiber.

I. Beziehungen zwischen capillaren und electrischen Erscheinungen sind schon seit langer Zeit ¹⁾ bekannt; die Stetigkeit derselben wurde aber erst von Lippmann ²⁾ in seiner im Laboratorium von Kirchhoff angefertigten Experimentaluntersuchung festgestellt. Die in der ausführlichen Publication ³⁾ dieser Arbeit mitgetheilte eine Beobachtungsreihe ist die Grundlage einer grösseren Zahl theoretischer Untersuchungen geworden; namentlich von v. Helmholtz und Lippmann.

v. Helmholtz ⁴⁾ hat seine Theorie am 3. November 1881 vor der Berliner Akademie der Wissenschaften entwickelt. Er geht dabei von seiner Theorie der Doppelschichten aus. Es werden die im Quecksilber gelegenen positiven Electricitätstheilen der Doppelschicht sich gegenseitig abstossen und so der Oberflächenspannung entgegenwirken; also eine Verminderung derselben herbeiführen.

Aus der Annahme, dass die bei der Bildung der Doppelschicht in Wirkung tretenden Kräfte conservativer Art sind, das heisst, dass der Process umkehrbar ist, wie dies Lippmann ⁵⁾ in seinem zweiten Gesetz nachgewiesen hat, erhält v. Helmholtz folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial \varphi} + \varepsilon = 0,$$

in welcher T die Oberflächenspannung, φ die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Electrolyten und ε die auf der Flächeneinheit der Electrode befindliche positive Electricitätsmenge bezeichnet.

v. Helmholtz begnügt sich mit der Ableitung dieser Differentialgleichung, aus welcher er folgert, dass für $\varepsilon = 0$

1) Vgl. Graetz, „Ueber die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelectroden“. Dissertation. Breslau 1879.

2) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 546. 1878.

3) Lippmann, Ann. chim. phys. (5) 5. p. 494. 1875.

4) v. Helmholtz, Wissensch. Abh. I. p. 925. 1885; vgl. König, Wied. Ann. 16. p. 1. 1882.

5) Lippmann, l. c.

die Oberflächenspannung ein Maximum hat. Aus der Theorie der Doppelschichten folgt aber, das für $\epsilon = 0$ auch die Potentialdifferenz Quecksilber | Electrolyt gleich 0 sein muss. v. Helmholtz erhält also, dass beim Maximum der Oberflächenspannung der Quecksilberelectrode diese dasselbe Potential haben muss wie der Electrolyt.

An diese Folgerung der v. Helmholtz'schen Theorie knüpfte sich zunächst das ganze Interesse an den electrocapillaren Erscheinungen. Sie wurde zunächst von Arth. König¹⁾ bestätigt und dann von Ostwald²⁾ zur Bestimmung von Potentialdifferenzen angewandt. Die hierzu von ihm gebauten Tropfelectroden genügten aber nicht den von der Theorie gestellten Bedingungen, wohl aber die von Paschen³⁾ zuerst angegebenen Strahlelectroden.

Lippmann⁴⁾ ging in seiner Theorie weiter; indem er die Capacität c der Flächeneinheit einführt, erhält er

$$\frac{d^2 T}{d\varphi^2} = -c.$$

Aus seinen Versuchen, von welchen, wie schon oben erwähnt, Lippmann nur einen mittheilt, folgert er, dass die Capacität eine Constante sei und erhält somit

$$T = T_0(1 + a\varphi + b\varphi^2).$$

v. Helmholtz und Lippmann hatten die Grenze Quecksilber | Electrolyt als Condensator und deshalb den Stromstoss, welcher die Potentialdifferenz des Capillarelectrometers ändert, als Ladungsstrom angesehen. Hiergegen wendet sich Warburg.⁵⁾ Derselbe hält diesen Stromstoss für einen electrolytischen Leitungsstrom und kommt mit dieser Annahme zu der Formel

$$\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\Gamma}{a},$$

in welcher Γ die auf der Flächeneinheit der Grenzfläche verdichtete Menge des Quecksilbersalzes ist, welches er auf Grund seiner Beobachtungen an Luftpolelectroden⁶⁾ in jedem Electrolyt,

1) Arth. König, Wied. Ann. 16. p. 1. 1882.

2) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 588. 1887.

3) Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

4) Lippmann, l. c.

5) Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

6) Warburg, Wied. Ann. 38. p. 321. 1889.

welcher mit Quecksilberelectroden in Berührung ist, annimmt, und α das electrochemische Aequivalent dieses Salzes; T und φ haben dieselbe Bedeutung wie oben.

Die formale Aehnlichkeit der Warburg'schen Gleichung mit der von v. Helmholtz gegebenen fällt sofort in die Augen; auf den sehr bedeutenden Unterschied beider hat aber schon Planck¹⁾ hingewiesen: Da zur Erklärung der Potentialdifferenz $\text{Hg}|\text{H}_2\text{SO}_4$ eine Doppelschicht nothwendig ist, Warburg aber die von jenem Potentialsprung abhängige Oberflächenspannung nur durch das auf der Grenzfläche verdichtete neutrale Quecksilbersalz erklärt, so muss er annehmen, dass in diesem die positive Electricität der Kationen und die negative der Anionen sich nicht vollständig neutralisiren, sondern ein Ueberschuss der negativen Electricität vorhanden ist.

Planck gibt in seiner eben erwähnten Arbeit eine Ableitung der v. Helmholtz'schen Gleichung aus dem Princip von der Vermehrung der Entropie, ohne über die Mechanik des Vorganges an der Grenzfläche irgend welche Voraussetzungen zu machen.

Unmittelbar hinschreiben kann man diese Gleichung, wenn man dem von Clausius aufgestellten Satze: „Die Energie der Welt ist constant“, die folgende Form gibt²⁾: Wenn ein Gebilde, welches verschiedene Arten von Energie enthält, im Gleichgewicht sein soll, so muss bei einer mit den Bedingungen des Gebildes verträglichen Aenderung die Summe der gewonnenen und verlorenen Energien gleich Null sein. Da sich im vorliegenden Falle nur die Oberflächenenergie und die electrische Energie ändert, so ist, wenn E die gesammte auf der Fläche s befindliche Electricitätsmenge ist:

$$(1) \quad s dT - E \cdot d\varphi = 0 \quad \text{also} \quad \frac{dT}{d\varphi} = - \frac{E}{s} = - \epsilon.$$

Bei dieser Ableitung ist ebenfalls keine Voraussetzung über die Art der Aufspeicherung der electrischen Energie gemacht.

v. Helmholtz, Warburg und Planck gelangen alle drei zu einer Differentialgleichung für T , welche sich nicht integriren lässt, da bei der Ableitung derselben über eine Beziehung zwischen φ einerseits und ϵ bez. T andererseits nichts gesagt ist; der einzige, der diese Gleichung integrirt, ist Lippmann.

1) Planck, Wied. Ann. 44. p. 385. 1891.

2) Ostwald, Allg. Chemie 2. p. 25. 1893.

II. Ehe ich zu meinen eigenen Versuchen übergehe, will ich dieses Integral an den wenigen vorhandenen Beobachtungsreihen prüfen; ich nehme zuerst die von Lippmann¹⁾ selbst gegebene Reihe.

In der folgenden Tabelle I bedeutet $p - p_0$ die Aenderung des Druckes in Millimetern Quecksilber, welche nöthig ist, um bei der gegebenen electromotorischen Kraft V , in Daniells angegeben, den kleinen Meniscus eines Capillarelectrometers mit dem Anfangsdruck $p_0 = 750$ mm auf seine Anfangslage zurückzuführen. Die unter „berechnet“ stehenden Werthe entsprechen der nach der Methode der kleinsten Quadrate als der sich am besten anschmiegenden Parabel gefundenen Gleichung

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{p - p_0}{p_0} = 1,202 \varphi - 0,790 \varphi^2.$$

Δ ist die Differenz Beobachtung minus Rechnung.

Unter „ ϵ “ stehen die Differenzenquotienten aufeinander folgender Beobachtungen, welche, unter der Annahme, dass man sie gleich dem Differentialquotienten setzen darf, nach v. Helmholtz die electriche Ladung der Flächeneinheit darstellen sollen.

Tabelle I.

V	$p - p_0$		Δ	ϵ	V	$p - p_0$		Δ	ϵ	
	beob.	ber.				beob.	ber.			
0,016	15	14,3	+	0,7	94	0,364	235	249,5	- 14,5	49
0,024	21,5	21,3	+	0,2	81	0,450	270,5	285,5	- 15,0	45
0,040	40	35,1	+	4,9	16	0,500	288	302,6	- 14,6	35
0,109	89	91,1	-	2,1	71	0,588	314	325,1	- 11,1	29
0,140	111	114,5	-	3,5	71	0,833	356	339,8	+ 16,2	12
0,170	131	136,1	-	5,1	67	0,900	358,5	331,4	+ 27,1	4
0,197	148	154,5	-	6,5	64	0,909	358,5	330,0	+ 29,5	0
0,269	188,5	200,6	-	12,1	56					

Die Formel ergibt das Maximum der Oberflächenspannung für $V = 0,75$ D.; es stimmt dies ebenso wenig mit der Beobachtung überein, wie die in der Tabelle angegebenen berechneten Werthe. Man erkennt sofort, dass die Parabel zuerst nicht steil genug ansteigt und nachher die Krümmung nicht schnell genug vollführt. Die unter ϵ stehenden Werthe nehmen mit Ausnahme einer einzigen Beobachtung regelmässig ab, um beim Maximum zu Null zu werden; nur der $V = 0,04$ entsprechende Werth liegt ausserhalb der Reihe.

1) Lippmann, Ann. chim. phys. (5) 5. p. 494. 1875.

Die von Quincke¹⁾ gegebenen Reihen enthalten unterhalb des Maximums zu wenig Werthe, um zu einer Entscheidung über die Curve dienen zu können.

Anders dagegen die von König²⁾ gegebenen Reihen. Um jedoch die in diesen enthaltenen Zahlen mit den von anderen Beobachtern gegebenen vergleichen zu können, muss man genau auf die Methode achten, durch welche König seine electromotorischen Kräfte erhält.

König bringt auf Vorschlag von v. Helmholtz, um Electroden zu erzielen, deren Polarisationszustand nicht mehr geändert werden kann, seinen Quecksilbermaniscus zwischen zwei Platinplatten, welche dem Maximum der Polarisation durch Wasserstoff bez. Sauerstoff nahe sind und gibt dann die Potentialdifferenz seiner Quecksilberplatte gegen die eine Platinplatte an. Ist diese Null, so wird der Quecksilbermaniscus gegen den benutzten Electrolyten dieselbe Potentialdifferenz haben, wie die mit ihm verbundene Platinplatte. Nun ist die Potentialdifferenz zwischen beiden Platten 1,83 Dan. (König macht bei der Berechnung dieser Zahl einen Fehler und erhält 1,86 Dan.), und da bei Strömen mittlerer Dichte die Potentialdifferenz der mit Wasserstoff beladenen Platinplatte gleich der Potentialdifferenz der mit Sauerstoff beladenen ist³⁾, so hat die mit dem Quecksilbermaniscus verbundene Platinplatte gegen den Electrolyten eine Potentialdifferenz von $(1,83 / 2) = 0,915$ Dan. Ich nehme die aus mehreren Versuchsreihen gewonnene Tabelle, welche die Versuche mit Schwefelsäure enthält.

Tabelle II.

V	V corrig.	T	ϵ	V	V corrig.	T	ϵ
0,00	0,915	443,2	—	0,52	0,415	406,1	+ 232,5
0,09	0,835	449,0	+	0,60	0,335	387,5	+ 453,8
0,17	0,745	443,2	+	0,69	0,255	351,2	+ 363,3
0,26	0,665	439,6	+	0,77	0,165	318,5	+ 241,3
0,34	0,585	432,9	+	0,86	0,085	299,2	
0,43	0,495	427,5	+				
			+ 287,5				

$(\Delta T / \Delta \varphi) = \epsilon$ hat, wie die Tabelle zeigt, durchaus keinen regelmässigen Verlauf; es ist also sehr schwierig, mit der von

1) Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

2) König, Wied. Ann. 16. p. 1. 1882.

3) Wiedemann, Lehre von der Electr. II. p. 691 ff. 1883.

König benutzten Methode gute Resultate zu erzielen, wenn gleich sie die Aenderung der Oberflächenspannung bis zu einem Maximum, worauf es v. Helmholtz wesentlich ankam, deutlich zeigt. Durch die Correction der electromotorischen Kräfte kommt das Maximum zu einem Werthe, 0,835 Dan., welcher den von anderen Beobachtern gefundenen nahe liegt.

Die eine von Pratt¹⁾ gegebene Beobachtungsreihe zeigt dieselbe Erscheinung wie die von König, dass die Werthe von $\epsilon = (\Delta T / \Delta \varphi)$ unregelmässig verlaufen; jedenfalls ein Zeichen, dass die Methode nur bei sehr sorgfältiger Beobachtung gute Resultate liefert.

Paschen²⁾ giebt mehrere Reihen; seine Zahlen unterscheiden sich, was ihre Benutzung zu einer Rechnung anbelangt, dadurch von den übrigen, dass Paschen den Ausschlag von der Nulllage bis zum Maximum gleich 100 setzt und alle anderen Ausschläge darauf reducirt. Er giebt für die auch von Lippmann benutzte Schwefelsäure (26 Proc.) zwei Reihen, deren eine mit einem Electrometer der Lippmannschen Form, deren andere mit einem Rohr von 3 mm Durchmesser und demgemäss sehr kleinen Anfangsdruck gewonnen worden ist. Beide weichen wenig von einander ab. Ich nehme die mit dem 3 mm Rohr erhaltene.

Tabelle III.

V	$c(T - T_0)$		d	ϵ	V	$c(T - T_0)$		d	ϵ
	beob.	ber.				beob.	ber.		
0,005	1,2	—	—	240	0,4	71,65	73,71	- 2,06	127,3
0,01	2,3	—	—	220	0,5	81,37	83,69	- 2,32	97,2
0,05	12,38	12,17	+ 0,21	251,6	0,6	90,00	90,28	- 0,28	86,3
0,1	24,18	23,50	+ 0,68	235,0	0,7	94,76	93,50	+ 1,26	47,6
0,2	43,49	43,62	- 0,13	193,6	0,8	98,90	93,53	+ 5,37	41,4
0,3	58,92	60,35	- 1,43	154,3	0,87	100,00	—	—	—

Wie man sieht nimmt ϵ regelmässig ab, bis auf die beiden ersten Werthe, welchen Paschen wohl selbst keine grosse Genauigkeit zuschreibt, da er ihnen eine Decimale weniger giebt, als den übrigen.

Die Parabel $c(T - T_0) = 251,889 \varphi - 169,03 \varphi^2$ stellt diese Versuche ebenso schlecht dar, wie die Versuchsreihe

1) Pratt, Amer. Jour. (Sill J.) (3) 35. p. 143. 1888.

2) Paschen, Wied. Ann. 39. p. 43. 1890.

Lippmann's sich einer Parabel anpasste. Die Abweichungen haben in beiden Fällen denselben Sinn.

Meyer¹⁾, welcher auf Veranlassung Warburg's dessen Theorie prüfte, hat sich ebenfalls wie Paschen hauptsächlich auf Beobachtungen jenseits des Maximums beschränkt und gibt unterhalb desselben nur eine Reihe, welche dasselbe Verhalten, wie die von Paschen zeigt.

III. Ich stellte mir nun die Aufgabe, einmal den Verlauf der Curve, welche Oberflächenspannung mit Potentialdifferenz verbindet, festzustellen. Zu diesem Zwecke bestimmte ich für möglichst viele verschiedene electromotorische Kräfte bis zum Maximum die Oberflächenspannung. Andererseits wollte ich die v. Helmholtz'sche Gleichung $(\partial T / \partial q) + \epsilon = 0$ prüfen und bestimmte deshalb direct die Electricitätsmengen, welche zur Ladung eines Quecksilbermaniscus bei gegebener Potentialdifferenz nöthig sind.

Um die erste Aufgabe zu lösen, musste ich ein Capillarelectrometer von passender Form ausprobiren. Zunächst versuchte ich es mit der von Lippmann angegebenen Form mit Manometer und Kautschukballon. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass es schwer hielt, namentlich für höhere Drucke, die Verbindungen luftdicht genug herzustellen. Ich vermehrte deshalb den Druck direct durch Nachfüllen von Quecksilber. Der Apparat bestand aus einem weiten Rohr mit eingeschmolzenem Platindraht; an dasselbe war ein dickwandiges Capillarrohr angeschmolzen, welches vor der Flamme zu einer feinen Spitze ausgezogen wurde. Dieses „Capillarrohr“ konnte an ein auf einem Stativ befestigtes Brett angeklemt werden. Neben demselben war ein vertical bewegliches, Quecksilber enthaltendes Gefäß auf dem Brett angebracht, welches durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes feines Rohr mit dem im Capillarrohr enthaltenen Quecksilber communicirte. Wurde das Gefäß gehoben, so lief das Quecksilber in den weiteren Theil des Capillarrohres herüber und der Druck auf den Meniscus in der capillaren Spitze stieg; wurde das Gefäß gesenkt, so lief das Quecksilber wieder zurück und der Druck fiel. Sämmtliche Theile waren aus Glas zusammengeschmolzen,

1) Meyer, Wied. Ann. 45. p. 508. 1892.

so dass die sehr nöthige Sauberkeit und Reinheit leicht herzustellen war. Das Mikroskop, mit welchem die capillare Spitze beobachtet wurde, war unbeweglich an dem Stativ befestigt. Mittels eines Kathetometers wurde die verticale Entfernung des Quecksilbermaniscus in der capillaren Spitze von der Oberfläche des Quecksilbers im Nachfüllgefäss abgelesen.

Die einzuschaltenden electromotorischen Kräfte erhielt ich, indem ich 2, in späteren Versuchen 3 Daniells über zwei Widerstandskästen schloss und 2000 mal so viel Einheiten ausstöpselte, als die electromotorische Kraft derselben in Volt betrug. Von den Endpunkten des einen Kastens verzweigte ich die Leitung zum Capillarelectrometer; durch Einschalten von n Einheiten in diesen Kasten erhielt ich eine electromotorische Kraft von $n/2000$ Volt.

Ich habe auf diese Weise eine grössere Anzahl von Beobachtungen angestellt, von denen ich einige in der folgenden Tabelle ausführlich angebe. In derselben stehen unter V die eingeschalteten electromotorischen Kräfte, und am Kopfe jeder Reihe der der natürlichen Oberflächenspannung Quecksilber-Schwefelsäure entsprechende Anfangsdruck p_0 in Millimeter Quecksilber. Die Zahlen selbst geben $p/p_0 = T/T_0$. Die benutzte Schwefelsäure hatte des spec. Gew. 1,016 entsprechend $2\frac{1}{2}$ Proc.

Tabelle IV.

V	444,3	502,0	524,2	595,3	640,0	648,9	703,7	734,2	743,1	Mittel
0,05	1,0543	1,0526	1,0538	1,0539	1,0533	1,0539	1,0537	1,0505	1,0502	1,0529
0,10	1,1013	1,0990	1,1027	1,1026	1,0978	1,0985	1,1016	1,0974	1,0954	1,0994
0,15	1,1380	1,1368	1,1387	1,1448	1,1367	1,1381	1,1442	1,1374	1,1358	1,1389
0,20	1,1819	1,1727	1,1755	1,1838	1,1734	1,1769	1,1771	1,1784	1,1723	1,1769
0,30	1,2476	1,2367	1,2367	1,2529	1,2375	1,2446	1,2355	1,2382	1,2327	1,2402
0,40	1,2982	1,2865	1,2894	1,3096	1,2875	1,2960	1,2869	1,2872	1,2820	1,2915
0,50	1,3416	1,3287	1,3283	1,3581	1,3325	1,3323	1,3278	1,3273	1,3183	1,3328
0,60	1,3772	1,3626	1,3653	1,3855	1,3638	1,3622	1,3602	1,3603	1,3548	1,3658
0,70	1,3989	1,3873	1,3924	1,4064	1,3861	1,3886	1,3807	1,3792	1,3809	1,3889
0,80	1,4108	1,3998	1,4079	1,4203	1,4044	1,3958	1,3935	1,3905	1,3911	1,4012
0,90	1,4148	1,4032	1,4137	1,4238	1,4058	1,4005	1,3993	1,3995	1,3961	1,4093

Von den für Schwefelsäure von 5 Proc. und 10 Proc. Gehalt gefundenen Reihen gebe ich sofort das Mittel.

Tabelle V.

V	2½%	5%	10%	Gesamtmittel		Δ	s
				beob.	ber.		
0,05	1,0529	1,0550	1,0507	1,0529	1,0503	+ 26	1,058
0,10	1,0994	1,1034	1,0956	1,0995	1,0972	+ 23	0,932
0,15	1,1389	1,1457	1,1359	1,1402	1,1407	- 5	0,814
0,20	1,1769	1,1895	1,1728	1,1777	1,1808	- 31	0,750
0,30	1,2402	1,2486	1,2353	1,2414	1,2507	- 93	0,637
0,40	1,2915	1,2996	1,2882	1,2931	1,3070	- 139	0,517
0,50	1,3328	1,3434	1,3309	1,3357	1,3497	- 140	0,426
0,60	1,3658	1,3754	1,3655	1,3689	1,3788	- 99	0,332
0,70	1,3889	1,4065	1,3922	1,3959	1,3943	+ 16	0,270
0,80	1,4012	1,4201	1,4059	1,4091	1,3962	+ 129	0,132
0,90	1,4063	1,4274	1,4164	1,4167	1,3844	+ 323	0,076

Da die für verschiedene Concentrationen der Schwefelsäure erhaltenen Reihen nicht mehr von einander abweichen, als die Reihen, aus welchen sie das Mittel sind, untereinander, so glaubte ich annehmen zu dürfen, dass der Einfluss der Concentration zu gering ist und habe für Schwefelsäure das Gesamtmittel gebildet. Die unter „ber“ stehenden Zahlen entsprechen der nach der Methode der kleinsten Quadrate gewonnenen Parabel:

$$T = T_0(1 + 1,0400 \varphi - 0,681 \varphi^2).$$

Das dieser Formel entsprechende Maximum ergibt sich für eine electromotorische Kraft von 0,763 Volt., während das beobachtete in der Nähe von 0,95 Volt. lag. Die unter „Δ“ stehenden Abweichungen haben wieder genau denselben Verlauf, wie bei den beiden Reihen von Lippmann und Paschen. Die Werthe von „s“ zeigen einen sehr regelmässigen Verlauf.

Wie sich schon anderweitig die Annahme, dass die Capacität eines Voltameters constant sei, nur als erste Annäherung erwiesen, so zeigt auch hier die gesetzmässige Abweichung von der Parabel und die grosse Verschiedenheit des berechneten und beobachteten Werthes der electromotorischen Kraft für das Maximum der Oberflächenspannung, dass die Annahme Lippmann's von der Constanz der Capacität nicht richtig ist. Damit fällt selbstverständlich auch die Berechnung der Dicke der Doppelschicht, aus welcher Lippmann¹⁾ auf moleculare Dimensionen schliessen wollte.

1) Lippmann, C. R. 95. p. 186. 1882.

IV. Da man über die Anordnung der Electricität auf den Moleculen der Leiter erster Klasse noch keine hinreichend begründeten Vorstellungen hat, so kann man, wie schon oben bemerkt, mit der von v. Helmholtz aufgestellten Gleichung, welche die Flächendichte der Electricität auf der Oberfläche des Quecksilbers enthält, nicht weiter rechnen. Dagegen sind die Anschauungen über die Bewegung der Electricität in Leitern zweiter Klasse durch das Faraday'sche Gesetz und die Theorien der molecularen Leitfähigkeit und der electrolytischen Dissociation hinreichend präcisirt. Ich habe deshalb auf Grund dieser Theorien eine Rechnung anzustellen versucht, welche nicht nur eine Differentialgleichung gibt, sondern diese auch zu integrieren gestattet.

Da sich Quecksilber nicht in kalter, wohl aber in heisser Schwefelsäure auflöst, so wird bei der kalten die doch immerhin noch vorhandene chemische Affinität nur soweit zur Geltung kommen, dass sich an der Grenze Quecksilber | Schwefelsäure die Anionen der letzteren in grösserer Zahl anhäufen. Dadurch steigt der osmotische Partialdruck derselben. Der gesammte osmotische Druck wird sich auszugleichen streben und deshalb müssen Kationen fortwandern. Man erhält somit eine Grenzschicht des Electrolyten gegen das Quecksilber, in welcher die Anionen in grösserer, die Kationen in geringerer Anzahl vorkommen als im Innern des Electrolyten. In unmittelbarer Nähe des Quecksilbers ist diese Abweichung vom Normalzustande am grössten, sie nähert sich mit wachsender Entfernung asymptotisch der Null. Den Werth der Entfernung, für welchen diese praktisch erreicht ist, nennen wir den Radius φ der Wirkungssphäre des Quecksilbers.

Ueber das Gesetz, durch welches diese Abhängigkeit von der Entfernung geregelt wird, hat Giese¹⁾ eine Reihe von Vermuthungen ausgesprochen, ohne jedoch für die eine oder die andere besondere experimentelle Begründungen anzugeben.

Nach dem Faraday'schen Gesetz führen die Anionen eine gewisse Menge negativer Electricität in die Grenzschicht ein, und die Kationen nehmen eine ihrer Zahl entsprechende Menge positiver Electricität mit sich heraus. Die Grenzschicht

1) Giese, Wied. Ann. 37. p. 576. 1889.

enthält
dem
Doppel-
gebund-
dieser
Potent-
des Qu-
die Sc-
rischer
menge-
dersell-
electro-

1)
2)
Potenti-
silber
müssen
sein, v-
in jede-
tiven T-
nicht in
wald,
Existen-
im Me-
(Wied.
silberic-
negativ-
des El-
molecul-
währen
Schwef-
Queck-
(H + H-
Umsetz-
negativ-
Sauer-
negativ-
Weise
Electro-
pomme-
erklärt
Electro-

enthält also negative Electricität im Ueberschuss, welche auf dem Quecksilber positive inducirt. Man erhält somit eine Doppelschicht durch Aenderung des Electrolyten in der Umgebung der Electrode, welche selbst ungeändert bleibt.¹⁾ Die dieser von selbst entstehenden Doppelschicht entsprechende Potentialdifferenz, nenne ich die natürliche Potentialdifferenz φ_n des Quecksilbers in Schwefelsäure. Wird das Quecksilber und die Schwefelsäure in einen Stromkreis mit der electromotorischen Kraft V eingeschaltet, so wird dadurch die Electricitätsmenge in der Doppelschicht und damit die Potentialdifferenz derselben geändert. Diese Potentialdifferenz φ steht mit der electromotorischen Kraft V in der Beziehung, dass stets:

$$\varphi + V = \varphi_n, \text{ oder } \varphi = \varphi_n - V. ^2)$$

1) Vgl. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 328. 1889.

2) Bei der beschriebenen Art der Bildung der natürlichen Potentialdifferenz entsprechenden Doppelschicht erhält man im Quecksilber freie negative und im Electrolyten freie positive Electricität; es müssen also im Innern desselben Kationen im Ueberschuss vorhanden sein, während Clausius (Pogg. Ann. 101. p. 345. 1857) verlangt, dass in jedem messbaren Raume innerhalb des Electrolyten, die Zahl der positiven Theilmoleküle gleich der der negativen sei. Dass diese Forderung nicht immer erfüllt zu sein braucht, haben Ostwald und Nernst (Ostwald, Allg. Chemie. 2. p. 783. 1893) nachgewiesen. Man kann aber die Existenz freier positiver Electricität in der Flüssigkeit und freier negativer im Metall vermeiden, wenn man sich den Anschauungen von Giese (Wied. Ann. 37. p. 576. 1889) anschliesst: Die negativ geladenen Quecksilberionen würden sich im Electrolyten auflösen, indem jedes Ion seine negative Ladung zunächst mit 1 bez. 2 positiv geladenen Wasserstoff Ionen des Electrolyten austauschen und mit dem Anion einer Schwefelsäuremoleküle schwefelsaures Quecksilber bilden würde; HgSO_4 oder Hg_2SO_4 , während sich die dadurch überschüssig gewordenen Kationen dieser Schwefelsäuremoleküle mit den durch Austausch ihrer Ladungen gegen Quecksilber negativ gewordenen H-Ionen zu neutralen Wasserstoff (H_+H_-) vereinigen würden. Ist der Electrolyt lufthaltig, so wird diese Umsetzung leichter vor sich gehen, weil sich die durch das Quecksilber negativ gewordenen H-Ionen unter Austausch mit dem positiven Ion der Sauerstoffmoleküle, die positiven H_+ der Schwefelsäure direct mit dem negativen O_- zu Wasser ($\text{H}_+\text{H}_+\text{O}_-$) vereinigen werden. Auf diese Weise erklärt sich leicht der Gehalt des Electrolyten an Metall der Electrode, den Oberbeck und Edler (Mitth. des nat. V. für Neuvoipommern u. Rügen. 22. p. 79. 1890) annehmen, um die Thatsache zu erklären, dass die electromotorische Kraft nur dann durch das Metall des Electrolyten beeinflusst wird, wenn dieses mit dem der Electrode über-

Für eine beliebige Potentialdifferenz φ seien auf der Flächeneinheit der Grenzfläche des Quecksilbers gegen die Schwefelsäure in jener Schicht von der Dicke φ a Gramm-anionen und k Gramm-kationen. Den Werth von φ fangen wir an zu zählen von dem Zustande, für welchen Anionen und Kationen dieselbe Concentration haben, wie im Innern des Electrolyten.¹⁾ Für den Anfangspunkt der Potentialdifferenz ist also die äussere electromotorische Kraft V entgegengesetzt gleich der natürlichen Potentialdifferenz φ_n zu nehmen. Bezeichnen wir für diesen Punkt, in welchem gleichzeitig die Concentration von Anionen und Kationen innerhalb der Grenzschicht constant ist, die Zahlen derselben mit a_0 bez. k_0 , so ist a_0/ρ und k_0/ρ die Concentration der Anionen und Kationen im Inneren des Electrolyten. Es seien ferner n_a und n_k die Werthigkeiten der Anionen bez. Kationen und ϵ die Constante des Faraday'schen Gesetzes für ein Grammion, dann ist für die Potentialdifferenz φ auf der Flächeneinheit der Grenze $n_a \cdot \epsilon \cdot (a - a_0)$ negativer Electricität mehr und $n_k \cdot \epsilon \cdot (k - k_0)$ positiver weniger in der Grenzschicht vorhanden als für $\varphi = 0$. Im Ganzen ist also der Ueberschuss der negativen Electricität über die positive auf der Flächeneinheit in der Grenzschicht:

$$n_a \epsilon \cdot (a - a_0) - n_k \epsilon \cdot (k - k_0).$$

Die Werthe a und k sowohl, wie a_0 und k_0 sind nun von einander in der Weise abhängig, dass:

$$\frac{n_a \cdot a_0}{n_k \cdot k_0} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{da}{dk} = - \frac{u}{v},$$

wenn u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation sind. Aus der letzten dieser beiden Gleichungen ergibt sich:

$$(k - k_0) = - \frac{v}{u} (a - a_0).$$

einstimmt. Ebenso erklärt sich auch leicht der Einfluss des Luftgehaltes auf die electromotorische Kraft der Luftpoletroden Warburg's (Wied. Ann. 38. p. 321. 1889). Endlich wird durch diese Anschauungen die irrthümliche Auffassung Brown's (Phil. Mag. (5) 27. p. 384. 1889) verhindert, dass durch die freiwillige Auflösung des Quecksilbers in Schwefelsäure das erstere negativ gegen die letztere werde, während die Beobachtung doch gerade das Gegentheil zeigt.

1) Planck, Wied. Ann. p. 385. 1891.

Der Ueberschuss der negativen Electricität in der Grenzschicht ist also

$$\varepsilon \cdot (a - a_0) \left(n_a + n_k \cdot \frac{v}{u} \right).$$

Lässt man φ um $d\varphi$ wachsen bei constant gehaltener Grenzfläche, so beträgt die ganze electricische Arbeit für die Fläche s

$$dL_s = \text{const.} = s \cdot \varepsilon \cdot (a - a_0) \left(n_a + n_k \cdot \frac{v}{u} \right) d\varphi.$$

Wächst dagegen die Oberfläche s um ds bei constant gehaltener Potentialdifferenz, so setzt sich die dazu nöthige Arbeit aus zwei Theilen zusammen. Einmal muss die Fläche der Oberflächenspannung T entgegen vergrößert werden. Dieser Theil der Arbeit beträgt:

$$dL'_{\varphi} = \text{const.} = T ds.$$

Die Concentration der Anionen und Kationen an diesem neu entstandenem Oberflächentheil ist dieselbe wie im Innern des Electrolyten, wie aus der Entladung des Quecksilbers durch Tropfelectroden hervorgeht. Damit er auf denselben Polarisationszustand kommt wie die übrigen Theile, müssen Anionen heran- und Kationen weggeschafft werden; die hierzu nöthige Arbeit ist:

$$dL''_{\varphi} = \text{const.} = \varepsilon (a - a_0) \left(n_a + n_k \cdot \frac{v}{u} \right) \varphi \cdot ds$$

Die Gesamtarbeit für eine beliebige Aenderung von Oberfläche und Potentialdifferenz an der Grenze Quecksilber | Schwefelsäure ist also:

$$dL = T ds + \varepsilon (a - a_0) \left(n_a + n_k \cdot \frac{v}{u} \right) \varphi \cdot ds \\ + \varepsilon (a - a_0) \left(n_a + n_k \cdot \frac{v}{u} \right) s \cdot d\varphi.$$

Nehmen wir mit v. Helmholtz an, der Process sei umkehrbar, dann ist dL ein vollständiges Differential, und wir erhalten

$$(2) \quad \frac{\partial T}{\partial \varphi} + \varepsilon \left(n_a + n_k \cdot \frac{v}{u} \right) \varphi \cdot \frac{\partial a}{\partial \varphi} = 0$$

Um den Werth von $\partial a / \partial \varphi$ zu erhalten, ist zu beachten, dass beim Einführen von Anionen in die Grenzschicht und Fortschaffen von Kationen aus derselben osmotische Arbeit

geleitet werden muss. Bei constant gehaltener Fläche, wo die einzigen sich ändernden Energien die osmotische und die electrische sind, müssen die Aenderungen beider sich gegenseitig compensiren. Ich bezeichne mit p_a denjenigen osmotischen Druck der Anionen, welcher der Zahl derselben auf der Flächeneinheit der Grenzschicht, also der Concentration a/ϱ entspricht, und mit p_k ebenso den osmotischen Druck der Kationen.

Wie oben erwähnt, ist a von der Entfernung vom Quecksilber innerhalb der Grenzschicht abhängig, also wird auch p_a nicht constant sein; da aber im Laufe der Rechnung p_a wieder durch a eliminirt wird, so entsteht kein Fehler, wenn wir für p_a einen mittleren, innerhalb der Grenzschicht constanten osmotischen Druck einführen. Dasselbe gilt natürlich auch für p_k .

Bezeichne ich mit v_a und v_k die Volumina, welche die a Anionen und k Kationen in der Grenzschicht einnehmen, so ist die osmotische Arbeit:

$$dL_{s=\text{const.}} = v_a dp_a - v_k dp_k.$$

Nach den Gasgesetzen, deren Giltigkeit für hinreichend verdünnte Lösungen von van t'Hoff nachgewiesen ist, ist

$$v_a \cdot p_a = \frac{a}{\varrho} R \vartheta \quad \text{und} \quad v_k \cdot p_k = \frac{k}{\varrho} R \vartheta$$

wo R die Gasconstante und ϑ die absolute Temperatur ist. Also

$$dL_{s=\text{const.}} = \frac{R \vartheta}{\varrho} \left(a \cdot \frac{dp_a}{p_a} - k \frac{dp_k}{p_k} \right).$$

Machen wir nun die jedenfalls berechnete Annahme, dass der Radius ϱ der Wirkungssphäre des Quecksilbers unabhängig sei von der Zahl der in seinem Bereich befindlichen Anionen und Kationen, so ist das Volumen über der Flächeneinheit constant und damit der osmotische Druck der vorhandenen Concentrationen proportional. Das heisst:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{p_a}{p_{a_0}} \quad \text{und} \quad \frac{d a}{a_0} = \frac{d p_a}{p_{a_0}}$$

Ebenso für die Kationen:

Dieses ergibt

$$dL_s = \text{const.} = \frac{R\vartheta}{q} (da - dk) = \frac{R\vartheta}{q} \left(1 + \frac{v}{u}\right) da$$

Nun hatte sich oben als electricische Arbeit für die Flächeneinheit ergeben

$$dL_s = \text{const.} = \varepsilon \cdot (a - a_0) \left(n^2 + n_k \frac{v}{u}\right) d\varphi.$$

Damit erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon \cdot \left(n^2 + n_k \frac{v}{u}\right)}{1 + \frac{v}{u}} \cdot \frac{q}{R\vartheta} \cdot d\varphi = \frac{da}{a - a_0} = B d\varphi,$$

wenn wir zur Abkürzung setzen:

$$B = \frac{\varepsilon \left(n^2 + n_k \frac{v}{u}\right)}{1 + \frac{v}{u}} \cdot \frac{q}{R\vartheta}.$$

Durch Integration erhält man

$$(a - a_0) = e^{B\varphi}$$

$$\frac{da}{d\varphi} = B e^{B\varphi}.$$

Setzen wir dieses in (2) ein, indem wir gleichzeitig zu totalen Differentialquotienten übergehen, so erhalten wir

$$\frac{dT}{d\varphi} + \varepsilon \left(n^2 + n_k \frac{v}{u}\right) B \cdot \varphi e^{B\varphi} = 0.$$

Führen wir noch die Abkürzung ein:

$$\varepsilon \left(n^2 + n_k \frac{v}{u}\right) B = \frac{\varepsilon^2 \left(u^2 + n_k \frac{v}{u}\right)^2}{1 + \frac{v}{u}} \cdot \frac{q}{R\vartheta} = A,$$

so finden wir endlich:

$$(3) \quad \frac{dT}{d\varphi} + A \varphi e^{B\varphi} = 0.$$

Diese Gleichung ergibt durch Integration:

$$T_m - T = \frac{A}{B^2} (B \varphi e^{B\varphi} - e^{B\varphi} + 1),$$

wenn T_m der $\varphi = 0$ entsprechende Werth von T ist. Da für $\varphi = 0$ die Flächendichte der Electricität auf der Grenzfläche

gleich Null ist, so ist nach der Gleichung von v. Helmholtz Z_m das Maximum der Oberflächenspannung.

V. Ein Vergleich der Gleichungen 1 und 3 ergibt folgendes: Da φ in beiden Gleichungen in entgegengesetzter Richtung zählt, müssen wir, um aus beiden die Oberflächenspannung eliminiren zu können, in 3 den Differentialquotienten das negative Vorzeichen geben. Andererseits ist ϵ in 1 die positive Electricitätsmenge auf der Flächeneinheit des Quecksilbers, während bei der Ableitung von 3 die negative Electricität der Anionen in Rechnung gezogen wurde; so muss man auch bei diesem Glied in einer Gleichung das Vorzeichen ändern, wenn man beide identificiren will. Man erhält dann

$$\epsilon = A \varphi e^{2\varphi}.$$

Ich habe diese Gleichung experimentell untersucht. Der zu diesem Zwecke benutzte Apparat bestand aus einem Becherglase, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt und welches dann mit Schwefelsäure gefüllt war. In die Schwefelsäure tauchte ein U-förmig gebogenes capillares Rohr, dessen ausserhalb des Gefässes aufrecht stehender Schenkel aus einer weiteren Glasröhre bestand. In diese war ein Platindraht eingeschmolzen. Ich füllte die Röhre vollständig mit Quecksilber, schloss sie oben durch einen möglichst dichten Kork und konnte dann mittels eines durch denselben gehenden Glasstabes den Meniscus des Quecksilbers auf jeder beliebigen Stelle des Capillarrohres fixiren. Da das Rohr vollständig mit Quecksilber gefüllt war, so konnte bei Aenderung der Oberflächenspannung durch Aenderung der Potentialdifferenz keine Bewegung des Meniscus stattfinden. In das Quecksilber auf dem Boden des Gefässes tauchte ein bis auf seine Spitze in Glas eingeschmolzener und so gegen die Schwefelsäure isolirter Platindraht. Diesen Apparat schaltete ich gleichzeitig mit einem Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer mit Glockenmagnet und aperiodischer Dämpfung an Stelle des Capillarelectrometers in die oben beschriebene Stromverzweigung und beobachtete die Ausschläge beim Einschalten und Ausschalten der gewünschten electromotorischen Kraft. Diese gingen nicht sofort auf Null zurück, sondern es blieb auch hier ein kleiner Reststrom, welcher je nach der Weite der Capillaren und der

Concentration der Lösung, also je nach dem Widerstande des Schliessungskreises verschiedene Zeit brauchte, um auf Null zurückzugehen. Ich notirte mir die Ausschläge des Galvanometers von 30 zu 30 Secunden entweder bis der Strom vollständig auf Null zurückgegangen oder wenigstens sehr klein geworden war. Dabei achtete ich namentlich darauf, ob es möglich wäre, den von Le Blanc¹⁾ an kleinen Platinelectroden constatirten Zersetzungspunkt auch zwischen Quecksilber-electroden aufzufinden. Doch war bei allen meinen Versuchen, namentlich bei denjenigen, bei welchen ich durch Vergrössern der Electroden und Verkürzen der Flüssigkeitssäule zwischen beiden den Widerstand möglichst klein machte, ein solcher Punkt nicht festzustellen.

Aus dem allmählichen Verschwinden des Ladungsstromes ist zu schliessen, dass nicht die gesammte mit der Electricität an die Electrode herangeführte Ionenmenge sich in der Grenzschicht ansammelt, sondern dass von den zuerst herangeführten sofort wieder ein Bruchtheil für die Änderung der Potentialdifferenz verloren geht. Ein Theil wird sich am Quecksilber neutralisiren, ein anderer wird durch Diffusion aus der Grenzschicht sowohl in den Electrolyten als auch in die Electrode hinein verschwinden. Die äussere electromotorische Kraft muss also zur Ersetzung dieser Verluste weitere Electricitätsmengen bewegen. Auch der Entladungsstrom wird nicht direct die angesammelte Electricitätsmenge messen; sondern dieser Strom wird verstärkt einmal dadurch, dass die freiwillig neutralisirten Ionen sich zum Theil wieder freiwillig laden und zweitens werden die aus der Grenzschicht herausdiffundirten Ionen theilweise wieder in die leer gewordene zurückkehren. Zu diesen den Entladungsstrom verstärkenden Ursachen kommt schwächend hinzu, dass es nicht möglich ist, das Voltameter in demselben Moment in sich zu schliessen, in welchem die äussere electromotorische Kraft ausgeschaltet wird; während dieser Zeit wirken die den Ladungsreststrom erhaltenden Ursachen fort und verringern die Ionenmenge in der Grenzschicht. Da aber alle diese Einflüsse derart von der Zeit abhängen, dass sie im ersten Moment fast verschwindend sind,

1) Le Blanc, Ostwald's Zeitschr. 8. p. 99. 1891.

so dürfen wir namentlich für den Ladungsstrom annehmen, dass die ersten Galvanometerausschläge den eingeführten Ionenmengen proportional sind. Man ist zu dieser Annahme um so mehr berechtigt, als die Restströme sehr klein sind, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht. In derselben steht am Kopfe jeder Doppelreihe die eingeschaltete bez. eingeschaltet gewesene electromotorische Kraft und darunter in jeder ersten Reihe der Verlauf des Ladungs-, in jeder zweiten der des Entladungsstromes. Zwischen je zwei Zahlen sind 30 Secunden vergangen, auch zwischen der letzten des Ladungs- und der ersten des Entladungsstromes; das Umlegen der Wippe wurde am Schluss dieser 30 Secunden möglichst schnell bewirkt.

Tabelle VI.

0,08		0,50		0,70		0,90		1,30		1,60	
45	17	92	28	105	32	104	35	165	103	304	198
6,5	4	12	5	10	5	11	6	16	7	23	12
4	3	8	3,5	7	3	8,5	4	7	4,5	15	7,5
3,5	2	6,5	2,5	6	2	7	3	8	3	13	5,5
3	1,5	6	2	5,5	1,5	7	2	7	2	12	4,5
		5,5	1,5	5	1,5	7	2	6	2	12	4
				5	1	6,5	2			12	3

Infolge dieser Betrachtungen und experimentellen Ergebnisse muss die bei der Ableitung meiner Formel angenommene Umkehrbarkeit des Processes ausdrücklich als nur für die in der Grenzschicht angesammelten Ionen geltend hervorgehoben werden, während sie für die durch das Galvanometer gemessenen Electricitätsmengen nicht gilt und nicht zu gelten braucht.

In der folgenden Tabelle gebe ich die Galvanometerausschläge, welche ich für die eingeschalteten electromotorischen Kräfte V erhielt. Die ersten drei Doppelreihen wurden gewonnen mit einer Capillaren von ungefähr 0,8 mm Durchmesser, die vierte erhielt ich, nachdem ich die Capillare zu einer Spitze ausgezogen hatte, welche an der Stelle, an welcher sich der Meniscus befand, 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser hatte. Selbstverständlich ist hier der Widerstand viel grösser und die angesammelte Ionenmenge kleiner, also der Ausschlag viel kleiner. l ist der Ladungs-, ϵ der Entladungsstoss.

Tabelle VII.

V	l	ε	l	ε	l	ε	l	ε
0,04	23	12	25	13	30	19	2,5	1
0,08	42	15	45	17	58	29	3	2,5
0,12	52	17	55	19	79	34	5,5	3,5
0,16	58	18	62	20	93	27	7	4
0,20	60	19	65	21	78	25	7,5	5
0,25	64	21	68	21	72	24	8,5	5,5
0,30	65	22	70	23	72	26	10	6
0,35	70	23	77	24	75	27	11,5	6
0,40	75	24	83	25	81	28	12	6,5
0,45	80	26	87	27	87	29	13	7
0,50	86	28	92	28	91	31	14	7,5
0,55	92	29	97	29	96	32	14,5	8
0,60	96	28	102	30	98	34	15	8,5
0,65	98	30	105	31	98	35	15,5	9
0,70	99	31	105	32	100	36	15,5	9
0,75	99	33	107	32	100	37	16,5	9
0,80	101	33	103	33	106	38	16,5	9
0,85	104	34	104	34	102	39	17	9
0,90	100	35	104	35	112	40	17	9
0,95	103	37	107	37	120	42	17	9
1,00	103	38	107	40	138	50	17,5	9
1,05	—	—	117	43	144	63	17,5	9
1,10	—	—	119	51	190	72	17,5	9
1,15	—	—	126	59	185	98	18	9,5
1,20	—	—	132	64	238	138	18	9
1,25	—	—	148	82	240	152	18	9
1,30	—	—	165	103	265	160	18,5	9
1,35	—	—	192	113	301	175	19	9,5
1,40	—	—	211	138	322	183	19,5	10
1,45	—	—	235	158	345	203	21	12

Diese Zahlenreihen sollen einem Gesetze gehorchen von der Form

$$(4) \quad \varepsilon = A \varphi e^{B \varphi},$$

wo A und B Constante und φ die Potentialdifferenz Quecksilber|Schwefelsäure ist. Die in der Tabelle vorkommenden Grössen sind einerseits die electromotorische Kraft V , welche sich von der Potentialdifferenz φ , wie schon oben auseinandergesetzt, um die Constante φ_n unterscheidet. Andererseits sind die Galvanometerausschläge proportional den in die Grenzschiicht eingeführten positiven Electricitätsmengen, während in der Formel ε die in der Grenzschiicht nach dieser Einführung noch vorhandenen negativen Electricitätsmengen bezeichnet. Wir müssen also auch diese in der Tabelle vorkommenden Zahlen von einer constanten, nämlich der φ_n entsprechenden Electricitätsmengen ε_n abziehen. Graphisch lassen sich beide

Subtractionen sehr leicht ausführen, indem man den Coordinatenanfangspunkt um ϵ_n und φ_n verlegt. Die dann vorhandenen Abscissen sind den in der Grenzschicht angesammelten Electricitäten proportional, und für den ersten Theil, für welchen die Formel berechnet ist, ist das Vorzeichen, der Formel entsprechend negativ.

Für kleine Werthe von φ weicht der Exponentialfactor wenig von 1 ab, die Curve wird also vom Nullpunkt zunächst fast geradlinig sich senken, erst für grössere Werthe von φ geht die Senkung schneller vor sich. Da sich nach den bei der Ableitung der Gleichung (4) benutzten Principien eine ähnliche Formel für den positiven Ast berechnen lässt, so haben wir vom Nullpunkt in entgegengesetzter Richtung gehend ähnliche Verhältnisse zu erwarten. Verfolgen wir nun den Lauf der von der Formel geforderten Curve, indem wir von φ_n ausgehen, so steigt dieselbe zuerst schnell, dann langsamer, wird fast geradlinig der Axe der Potentialdifferenz parallel, hat auf dieser Strecke einen Wendepunkt und steigt nachher wieder stark an. Genau diesen Verlauf zeigen die in der Tabelle gegebenen Zahlenreihen. Der Wendepunkt liegt zwischen 0,70 und 1,00 Volt, doch ist er nicht scharf genug ausgeprägt, um sich genau bestimmen zu lassen.¹⁾ Aus den Beobachtungen der Oberflächenspannung ergibt sich, dass er zwischen 0,90 und 0,95 Volt, in der Nähe der letzteren Zahl, liegt.

Von früheren Beobachtungen der Beziehungen zwischen ϵ und φ erwähne ich nur die Arbeit von Blondlot²⁾; derselbe findet, dass die Capacität der Electroden keine Constante sei, also allgemein $\epsilon = f(V)$ und definirt dann als Initialcapacität

$$c_n = \left(\frac{d\epsilon}{dV} \right)_{V=0}.$$

Führen wir in Formel (4) $\varphi = \varphi_n - V$ ein, so erhalten wir

$$\epsilon = A(\varphi_n - V) e^{B(\varphi_n - V)}.$$

Daraus:

$$\frac{d\epsilon}{dV} = -A e^{B\varphi_n} \cdot e^{-BV} (1 + B\varphi_n - BV).$$

Also:

$$c_n = -A e^{B\varphi_n} (1 + B\varphi_n).$$

1) Planck, Wied. Ann. 44. p. 415. 1891.

2) Blondlot, Beibl. 5. p. 532. 1881.

Der erste Satz, den Blondlot für seine Initialcapacität findet: c_n ist unabhängig von der Richtung der Polarisirung, bedeutet, es ist für den Werth von c_n gleichgültig, ob man sich demselben von der Seite nähert, auf welcher $\varphi > \varphi_n$, oder von der, auf welcher $\varphi < \varphi_n$. Aus der Gleichung für c_n , wie sie aus Formel (4) folgt, ersieht man, dass es auffallend wäre, wenn die Beobachtung das Gegentheil ergeben würde. Dies ergibt sich auch schon daraus, dass in der Nähe von φ_n die Polarisirung stets durch einen Ueberschuss von Anionen in der Grenzschrift hervorgerufen wird. Oberbeck¹⁾ nimmt bei seiner Methode, die Polarisirung zu bestimmen, diesen Satz einfach als gültig von vornherein an.

Ob sich für die Capacität

$$c_0 = \left(\frac{ds}{d\varphi} \right)_{\varphi=0}$$

ein ähnlicher Satz ableiten lässt, müssen weitere Untersuchungen entscheiden, doch halte ich es nicht für wahrscheinlich, dass eine Polarisirung durch einen Ueberschuss von Kationen in der Grenzschrift dieselbe Capacität besitze, wie eine durch einen Ueberschuss von Anionen.

Der zweite Satz von Blondlot, dass c_n von der Natur des Electrolyten unabhängig sei, würde verlangen, dass zwischen den Constanten AB und φ_n eine ganz bestimmte Beziehung bestände. Dieselbe ist möglich, aber wohl wenig wahrscheinlich. Oberbeck hat in seiner eben erwähnten Arbeit den Satz auch nur für Aluminium und Nickel als nahezu bestätigt gefunden.

VI. Die von mir aufgestellte Gleichung (4) genügt also den Beobachtungen der Electricitätsmengen. Es handelt sich jetzt darum, auch die Gültigkeit der Formel für die Oberflächenspannung nachzuweisen.

Da die Integralgleichung sich zur Berechnung empirischer Constanten nicht eignet, so musste ich dazu die Differentialgleichung (3) benutzen.

Man wird um so mehr berechtigt sein, die der Beobachtung allein zugänglichen Differenzenquotienten gleich den Differentialquotienten zu setzen, je näher die Beobachtungen aneinander liegen. Da bei der oben benutzten Methode sich nicht wesentlich mehr Werthe innerhalb einer Reihe beobachten

1) Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 139. 1884.

liessen, so versuchte ich eine andere Methode. Aus einem grösseren Bündel käuflicher Capillaren suchte ich mir diejenigen aus, welche den kleinsten Durchmesser hatten, schnitt aus diesen möglichst cylindrische Stücke heraus, bog die Enden erst seitwärts und dann nach unten und tauchte diese einerseits in Quecksilber, andererseits in Schwefelsäure. Ich erhielt so ein Capillarelectrometer, welches der von Ostwald¹⁾ vorgeschlagenen Form ähnlich ist, mit dem Unterschied, dass ich die Capillaren leicht auswechseln konnte.

Die mit diesen Röhren gewonnenen Beobachtungen zeigten ein sehr abweichendes Verhalten, sowohl von den von mir mit der ersten Form des Capillarelectrometers erhaltenen Resultaten, als auch von den von anderen Beobachtern gewonnenen. Der Ausschlag stieg bis zu einer electromotorischen Kraft von 0,5 bis 0,6 Volt. ähnlich wie in den früheren Versuchen, von da an aber fast unmerklich, wie man aus der folgenden Tabelle ersehen kann. Dieselbe enthält direct die Verschiebungen für die electromotorischen Kräfte V bei zwei verschiedenen Neigungen desselben Rohres.

Tabelle VIII.

V	Δl_I	Δl_{II}
0,04	2,50	14,05
0,25	13,27	77,06
0,50	21,33	116,39
0,60	22,64	116,63
0,85	23,65	116,76
1,00	23,58	116,71

Bei der geringen Depression des Quecksilbers von ungefähr 10,9 mm für $V=0$ ist der Durchmesser des Rohres von 0,844 mm jedenfalls noch zu gross, so dass sich die Form des Meniscus während der Verschiebung ändert. Dass bei dem weniger gegen den Horizont geneigten Rohr diese geringere Aenderung sich früher bemerkbar macht als bei der steileren Stellung, spricht dafür, dass trotz des gleichen Radius der Meniscus in beiden Fällen verschiedene Formen hat. Ist dieses aber der Fall, so ist nicht mehr die Aenderung der Oberflächenspannung der Verschiebung proportional zu setzen. Denn aus den Gleichungen²⁾:

1) Ostwald, Allg. Chemie. 2. p. 813. 1893.

2) Lippmann, Ann. chim. phys. (5) 5. p. 494. 1875.

$$l_0 = T_0 \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

und

$$(l_0 + \Delta l) = (T_0 + \Delta T) \left(\frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

dürfen wir nicht mehr folgern:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta T}{T},$$

weil die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 des Meniscus nicht mehr dieselben geblieben sind.

Ich habe deshalb trotz der geringen Anzahl von Beobachtungen zwischen natürlicher und maximaler Oberflächenspannung, die oben Tabelle V unter Gesamtmittel gegebene Reihe zur Berechnung der empirischen Constanten benutzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet V wie immer die eingeschaltete electromotorische Kraft; T/T_0 die relative Oberflächenspannung; $((\Delta T/T_0/\Delta \varphi))$ beob. den Differenzenquotienten zweier benachbarter Beobachtungen, welchen ich in erster Annäherung gleich dem Differentialquotienten für den, in der Mitte zwischen beiden electromotorischen Kräften liegenden Werth derselben setzte; $((\Delta T/T_0/\Delta \varphi))$ ber. dieselbe Grösse, wie sie sich nach der unten angegebenen Formel ergibt.

Tabelle IX.

V	$\frac{T}{T_0}$	$\frac{\Delta T}{T_0}$ $\Delta \varphi$ beob.	$\frac{\Delta T}{T_0}$ $\Delta \varphi$ ber.	Δ
0,05	1,0529	1,058	0,984	+ 0,074
0,10	1,0995	0,932	0,909	+ 0,023
0,15	1,1402	0,814	0,836	- 0,022
0,20	1,1777	0,750	0,767	- 0,017
0,30	1,2412	0,637	0,668	- 0,031
0,40	1,2931	0,517	0,545	- 0,028
0,50	1,3357	0,426	0,433	- 0,007
0,60	1,3689	0,332	0,331	+ 0,001
0,70	1,3959	0,270	0,236	+ 0,034
0,80	1,4091	0,132	0,150	- 0,018
0,90	1,4167	0,076	0,072	+ 0,004

$$\frac{1}{T_0} \cdot \frac{dT}{d\varphi} + 0,68170 \varphi \cdot e^{0,48090 \varphi} = 0 \quad \varphi = 0,95 - V.$$

Wie man sieht, stellt die Formel die Versuche so gut dar, wie man es bei der Gleichsetzung von Differenzenquotient

und Differentialquotient, bei so grossen Intervallen überhaupt nur verlangen kann. Dasselbe gilt von der oben Tabelle III gegebenen Versuchsreihe Paschen's, welche ich ebenfalls nach meiner Formel berechnet habe.

Tabelle X.

V	$c \cdot (T - T_0)$	$\frac{c \cdot T}{T_0}$ beob.	$\frac{dc \cdot T}{T_0}$ ber.	A
0,05	12,36	257,6	246,6	+ 13,6
0,1	24,13	235,0	227,0	+ 8,0
0,2	43,49	193,6	198,9	- 5,3
0,3	58,92	154,3	164,0	- 9,7
0,4	71,65	127,3	131,6	- 4,3
0,5	81,37	97,2	101,7	- 4,5
0,6	90,00	86,3	74,2	+ 12,1
0,7	94,76	47,6	48,8	- 1,2

$$\frac{c}{T_0} \cdot \frac{dT}{d\varphi} + 201,50 \varphi e^{0,43862 \varphi} = 0 \quad \varphi = 0,87 - V.$$

Dass der Coefficient von φ im Exponenten bei diesen beiden Formeln nicht besser übereinstimmt, liegt an der ungenauen Bestimmung der electromotorischen Kraft für das Maximum der Oberflächenspannung. Paschen gibt den Werth 0,87 Volt. für seine Reihe. Berechne ich meine Reihe für die 0,95 Volt., in dessen Nähe das Maximum lag, benachbarten Werthe 0,94 und 0,96, so erhalte ich die Constanten:

$$\frac{1}{T_0} \cdot \frac{dT}{d\varphi} + 0,73852 \varphi \cdot e^{0,39660 \varphi} = 0 \quad \varphi = 0,94 - V,$$

$$\frac{1}{T_0} \cdot \frac{dT}{d\varphi} + 0,63366 \varphi \cdot e^{0,57320 \varphi} = 0 \quad \varphi = 0,96 - V.$$

Für einen zwischen 0,94 und 0,95 liegenden Werth würde ich aus meinen Versuchen dieselbe Zahl erhalten, wie aus denen von Paschen. Die Verschiedenheit der electromotorischen Kraft des Maximums, liegt wohl an verschiedener Reinheit des Quecksilbers; das von mir benutzte war vor der Anwendung mit Schwefelsäure ausgewaschen, getrocknet und zweimal im Vacuum destillirt worden.

Auf einen Vergleich der A und B in der Formel darstellenden Grössen mit den empirisch gefundenen Werthen derselben habe ich verzichtet. Durch die zum Theil schon bei der Besprechung der Ladungs- und Entladungsströme erwähnten secundären Einflüsse werden die Verhältnisse in der

Grenzschicht zu sehr geändert, als dass diese Rechnung Werth haben sollte. Noch mehr tritt dieser Einfluss hervor bei der durch Ansammlung von Kationen bedingten Polarisation jenseits des Maximums, wo aus der Grenzschicht die Anionen verdrängt und die Kationen im Ueberschuss sind. Ist der Electrolyt, wie im vorliegenden Falle, eine Säure, so wird der Wasserstoff wegen seiner grossen Wanderungsgeschwindigkeit in grosser Menge aus der Grenzschicht diffundiren, vielleicht sich auch in grösserer Menge neutralisiren; von einer Occlusion desselben im Quecksilber kann man wohl absehen, während bei Electroden aus anderen Metallen auch diese zu beachten ist.

Dieses alles sind Umstände, welche das Verhältniss der mit der Electricität herangeführten Ionen zu den in der Grenzschicht mit electrischer Ladung sich ansammelnden und so eine Doppelschicht hervorruhenden ändern. Haben wir als Electrolyt Metall-, namentlich Alkalisalze, wie sie von Paschen und Meyer untersucht sind, so wird zwar der Einfluss der Diffusion wegen der geringeren Wanderungsgeschwindigkeit ein geringerer, dagegen der Einfluss der neutralisirten Kationen ein grösserer. Da die Neutralisation nur bei Berührung mit dem Quecksilber stattfinden kann, so werden sich die neutralisirten Kationen zum grössten Theile in Quecksilber unter Amalgambildung lösen, und man misst nicht mehr die Oberflächenspannung des Quecksilbers im Electrolyten, sondern die des Amalgams, welche selbstverständlich von der Oberflächenspannung des im Amalgam enthaltenen Metalles abhängt.

Ist der Electrolyt auch noch lufthaltig, was man wohl bei der Untersuchung der Oberflächenspannung kaum vermeiden kann, namentlich bei den geringen Mengen, welche nöthig sind, um Aenderungen hervorzurufen, so tritt auch noch die chemische Einwirkung des Sauerstoffes der Luft auf die Kationen hinzu, und man hat noch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in die Rechnung zu ziehen.

Auch die wenn auch nur geringe Menge des gelösten Quecksilbersalzes wird von Einfluss sein, indem als Kationen nicht nur die durch den Electrolyten gegebenen auftreten, sondern auch noch das Quecksilber, wo möglich noch als einwerthiges und als zweiwerthiges Metall.

Alle diese Umstände sind sowohl vor als auch hinter dem Maximum der Oberflächenspannung von Einfluss, wenn auch in verschiedenem Grade. Ausserdem würde bei einer strengen Ableitung meiner Formel auch noch die Wärmetönung beim Uebergang der Electricität aus dem Ion in die Electrode und umgekehrt zu berücksichtigen sein.

Ich habe es unterlassen, alle diese Nebenprocesse mathematisch zu formuliren und bei der Ableitung meiner Formel in Rechnung zu ziehen. Es würde die Gleichung dadurch so complicirt, dass man sie bei dem heutigen Stande der Analyse doch nur angenähert lösen kann.¹⁾ Ich habe mich deshalb mit einer angenäherten Rechnung ohne Berücksichtigung aller Nebenumstände begnügt, und die Resultate lehren, dass die von mir gefundene Formel die Beobachtungen hinreichend genau darstellt.

Am Schlusse meiner Arbeit kann ich es nicht unterlassen, Hrn. Prof. Dr. Oberbeck, Director des hiesigen physikalischen Institutes, meinen Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit mit welcher er mir die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte, und für die vielfache Anregung, welche er mir während meiner Arbeit hat zu Theil werden lassen.

1) Wiedeburg, Wied. Ann. 51. p. 321. 1894.

10. F

(Aus d

I

Aethe

Kräfte

Wert

ange

Schw

von p

Aus

schlie

cont

vork

Vacu

Cons

Den

verm

tinui

dürf

moto

pfan

Thei

best

des

die

mot

mit

frei

We

ent

10. *Folgerungen aus Maxwell's Theorie über die
Bewegungen des reinen Aethers;
von H. v. Helmholtz.*

(Aus den Sitzungsberichten der königl. preuss. Akademie der Wissensch.
vom 6. Juli 1893, mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In Maxwell's Theorie der Electrodynamik wird dem Aether, der als Träger der electricischen und magnetischen Kräfte gilt, Beweglichkeit zugeschrieben; und es werden auch Werthe für die Richtung und Intensität der Bewegungskräfte angegeben, die auf ihn wirken. Diese Annahme führt in keine Schwierigkeit, solange wir uns den Aether als durchdrungen von ponderabler Substanz vorstellen, die sich mit ihm bewegt. Aus den vorliegenden physikalischen Erfahrungen können wir schliessen, dass in der That solche Einmischungen, seien sie continuirlich oder discontinuירlich vertheilt, in allen Substanzen vorkommen, die entweder leitend oder lichtbrechend gegen das Vacuum sind, oder Werthe der dielectricischen und magnetischen Constanten haben, die von denen des Vacuum abweichen. Den ponderablen Theilen dieser Medien wird auch Beharrungsvermögen zukommen, und so weit wir uns diese Theile continuירlich vertheilt und fest anhaftend am Aether vorstellen dürfen, würden dieselben unter dem Einfluss endlicher ponderomotorischer Kräfte auch nur endliche Beschleunigungen empfangen, und würden wir nach den Bewegungen der wägbaren Theile, soweit diese beobachtbar oder durch die Theorie zu bestimmen sind, auch die damit übereinstimmenden Bewegungen des Aethers erschliessen können. Die Beobachtungen über die durch Bewegung der wägbaren Körper inducirten electromotorischen Kräfte sind bisher in guter Uebereinstimmung mit Maxwell's Theorie gewesen.

Anders liegt die Sache für die von wägbaren Körpern freien, nur mit Aether gefüllten Räume, als welche uns der Weltraum, bez. die Molecularinterstitien der schweren Körper entgegentreten.

In diesen Fällen tritt die Frage auf, ob reiner Aether ganz frei von allem Beharrungsvermögen bestehen und den Maxwell'schen Gleichungen genügen kann, und welche Bewegungen er in solchem Falle ausführen müsste. Damit hängt eng die Frage zusammen, ob er den sich durch ihn hinbewegenden wägbaren Körpern ausweichen muss, oder sie durchdringt, dabei entweder ganz in Ruhe bleibend, oder sich zum Theil mit ihnen bewegend, zum Theil ausweichend, nach der Vorstellung von Fresnel.

Ich will heute nur das Hauptergebniss meiner letzten Untersuchung dieser Fragen der Akademie vorlegen, welche unter der Voraussetzung geführt ist, dass der reine Aether in mechanischer Beziehung die Eigenschaften einer reibungslosen, incompressiblen Flüssigkeit habe, dabei aber ganz ohne Beharrungsvermögen sei. Danach würden die von Maxwell aufgestellten und von Hertz durch explicite Einführung der Geschwindigkeitscomponenten vervollständigten Gesetze in der That geeignet sein, vollständigen Aufschluss über die Gesetze der im Aether auftretenden Veränderungen und Bewegungen zu geben, und zwar so, dass die Zusammenfassung der Gesetze der Electrodynamik unter das Princip der kleinsten Wirkung, welches ich unter dem 12. Mai 1892 der Akademie vorgelegt habe, ein in sich vollständiges System von Wirkungen und Gegenwirkungen darstellt, und keiner weiteren Ergänzung bedarf, als der Einführung der Hypothese der Incompressibilität. Diese kann einfach dadurch gewonnen werden, dass man der dort als *electrokinetisches Potential* bezeichneten Grösse Φ noch ein, eine willkürliche Function der Coordinaten S als Factor enthaltendes Integral hinzugefügt, nämlich

$$\iiint S \left[\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right] . dx . dy . dz , \quad (2)$$

welches für jede Bewegung einer incompressiblen Flüssigkeit, bei der überall und immer

$$(1) \quad \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0$$

bleibt, den Werth von Φ nicht ändert.

Wir werden im reinen Aether keine electrischen oder magnetischen Dichtigkeiten σ und τ haben können, und haben

also für die nur Aether enthaltenden Theile des Raumes in den Bezeichnungen meiner citirten Abhandlung zu setzen:

$$(1a) \quad \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z} = 0$$

$$(1b) \quad \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial z} = 0.$$

Die electrischen Momente $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ werden in allen Theilen des Aetherraumes die constante Beziehung zu den Kraftcomponenten X, Y, Z haben:

$$(1c) \quad X = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{X}, \quad Y = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{Y}, \quad Z = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{Z}.$$

Ebenso die magnetischen Momente

$$(1d) \quad L = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{Q}, \quad M = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{M}, \quad N = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{N}.$$

Indem wir die in der citirten Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen der dielectrischen und magnetischen Constanten

$$\epsilon = \mu = 4\pi$$

setzen, halten wir uns in Uebereinstimmung mit der dort und mit der von Hertz gebrauchten Bezeichnung.

Die ponderomotorischen Kräfte, welche auf das Innere der Aethervolumina wirken, sind für die Volumeneinheit berechnet:

1. von electrischen Spannungen herrührend:

$$\Xi_x = \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial x} [X^2 - Y^2 - Z^2] + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial y} [XY] + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial}{\partial z} [XZ]$$

oder, wenn wir unter Berücksichtigung von (1) die Differentiationen ausführen:

$$(2) \quad \begin{cases} \Xi_x = \frac{1}{4\pi} \left[Y \left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} \right) \right] + \frac{1}{4\pi} \left[Z \left(\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} \right) \right] \\ T_x = \frac{1}{4\pi} \left[X \left(\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \right) \right] + \frac{1}{4\pi} \left[Z \left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right) \right] \\ Z_x = \frac{1}{4\pi} \left[X \left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} \right) \right] + \frac{1}{4\pi} \left[Y \left(\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} \right) \right] \end{cases}$$

In ganz gleicher Weise sind die ponderomotorischen Kräfte Ξ_m etc. magnetischen Ursprungs aus den Componenten der magnetischen Kräfte zusammenzusetzen. Die Summe beider

$$(2a) \quad \Xi = \Xi_e + \Xi_m, \quad T = T_e + T_m, \quad Z = Z_e + Z_m$$

bildet den gesammten Betrag der ponderomotorischen Kraftcomponenten. Dabei ist zu bemerken, dass die in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen $(\partial Y/\partial z - \partial Z/\partial y)$ etc. und $(\partial M/\partial z - \partial N/\partial y)$ etc. solchen Componenten der Kräfte entsprechen, die sich nicht auf ein Potential zurückführen lassen, sondern in sich selbst zurücklaufende Kraftlinien hervorgerufen. Wir können sie kurz als *cyklische Kräfte* bezeichnen.

Diese selben Grössen ergeben sich aus den Gleichungen (4f) meines citirten Aufsatzes:

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial Z}{\partial y} = -4\pi A \cdot \frac{dL}{dt} \\ \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} = -4\pi A \cdot \frac{dM}{dt} \\ \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = -4\pi A \cdot \frac{\partial N}{\partial t} \end{cases}$$

$$(3a) \quad \begin{cases} \frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x} = -4\pi A \cdot \frac{dX}{dt} \\ \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial x} = -4\pi A \cdot \frac{dY}{dt} \\ \frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial y} = -4\pi A \cdot \frac{dZ}{dt} \end{cases}$$

worin die mit der Bezeichnung d/dt versehenen Differentialquotienten sich auf die Aenderung beziehen, die in einem sich fortbewegenden Volumenelemente des Aethers in der Zeit dt eintreten, nämlich

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{dX}{dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} [X\beta - Y\alpha] + \frac{\partial}{\partial x} [X\gamma - Z\alpha] \\ \frac{dY}{dt} = \frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [Y\alpha - X\beta] + \frac{\partial}{\partial x} [Y\gamma - Z\beta] \\ \frac{dZ}{dt} = \frac{\partial Z}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [Z\alpha - X\gamma] + \frac{\partial}{\partial y} [Z\beta - Y\gamma] \end{cases}$$

$$(4a) \quad \begin{cases} \frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y} [L\beta - \alpha M] + \frac{\partial}{\partial x} [L\gamma - N\alpha] \\ \frac{dM}{dt} = \frac{\partial M}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [M\alpha - L\beta] + \frac{\partial}{\partial x} [M\gamma - N\beta] \\ \frac{dN}{dt} = \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [N\alpha - L\gamma] + \frac{\partial}{\partial y} [N\beta - M\gamma] \end{cases}$$

Die Gleichungen (2a) ergaben nunmehr

$$(5) \quad \begin{cases} \Xi = A \left\{ Z \cdot \frac{dM}{dt} - Y \cdot \frac{dN}{dt} + M \cdot \frac{dZ}{dt} - N \cdot \frac{dY}{dt} \right\} \\ T = A \left\{ X \cdot \frac{dN}{dt} - Z \cdot \frac{dL}{dt} + N \cdot \frac{dX}{dt} - L \cdot \frac{dZ}{dt} \right\} \\ Z = A \left\{ Y \cdot \frac{dL}{dt} - X \cdot \frac{dM}{dt} + L \cdot \frac{dY}{dt} - M \cdot \frac{dX}{dt} \right\} \end{cases}$$

Wenn wir für die mit d/dt bezeichneten Differentialquotienten ihre in (4) und (4a) angegebenen Werthe setzen und zur Abkürzung die Bezeichnungen einführen:-

$$(5a) \quad \mathfrak{P} = Z \cdot M - Y \cdot N, \quad \mathfrak{Q} = X \cdot N - Z \cdot L, \quad \mathfrak{R} = Y \cdot L - X \cdot M,$$

so ist zu bemerken, dass die Grössen \mathfrak{P} , \mathfrak{Q} , \mathfrak{R} den Componenten der Geschwindigkeiten proportional sind, mit der die electromagnetische Energie durch den Raum des ruhenden Aethers strömt. Wenn der Aether leer ist und ruht und also die $\alpha = \beta = \gamma = 0$ sind, reduciren sich die Werthe der ponderomotorischen Kräfte aus den Gleichungen (5) auf die einfacheren Werthe

$$\Xi = A \cdot \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t}, \quad T = A \cdot \frac{\partial \mathfrak{Q}}{\partial t}, \quad Z = A \cdot \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t}.$$

Also nur, wenn die Electricitätsvertheilung von der Art ist, dass sie im ruhenden Aether ein Strömen der Energie hervorbringen würde, und zwar nur während der Strom der Energie in der Zeit steigt oder nachlässt, sind ponderomotorische Kräfte im Aether vorhanden, die durch die Incompressibilität desselben nicht aufgehoben werden können und den Aether selbst in Bewegung setzen müssen. Bekanntlich ziehen die Phasen der electromagnetischen Spannungen dabei mit Lichtgeschwindigkeit fort. Da der Regel nach die \mathfrak{P} , \mathfrak{Q} , \mathfrak{R} Grössen zweiten Grades und bei regelmässigen Lichtoscillationen verschwindend klein sind, übrigens auch nur eine halb so lange Schwingungsdauer haben, als die electrischen und magnetischen Momente, so sind im allgemeinen die Kräfte, die daraus entspringen, verschwindend kleine Grössen zweiter Ordnung.

Dass die electrischen Gleichgewichtszustände, wenn sie einmal vorübergehend gestört worden sind, sich ausserordentlich schnell immer wieder herstellen, indem diejenigen Theile der

Wellen, welche Werthen der Grössen $\partial \mathfrak{P} / \partial t$, $\partial \mathfrak{Q} / \partial t$, $\partial \mathfrak{R} / \partial t$, die von Null verschieden sind, entsprechen, mit ungeheurer Geschwindigkeit in den unendlichen Raum hinauslaufen oder durch Leiter absorbiert werden, ist schon in früheren Arbeiten verschiedener Physiker hervorgehoben worden.

In frei beweglichem, reinem Aether dagegen würden electriche und magnetische Vertheilungen, die cyklische Kräfte ergeben und deshalb durch den Druck nicht im Gleichgewicht gehalten werden können, augenblicklich strömende Bewegungen des Aethers hervorrufen müssen, die jeden Grad von Geschwindigkeit erreichen und sich soweit steigern können, bis die durch die Bewegung erzeugten inducirten electriche und magnetischen Kräfte die ponderomotorische Kraft vernichten nach dem allgemeinen Gesetze, dass eine durch electromagnetische Kräfte erzeugte Bewegung immer eine die Bewegung hemmende Induction bewirkt.

Wir wollen also demnächst untersuchen, ob solche Bewegungen des reinen Aethers in jedem Falle gefunden werden können, welche die durch die Incompressibilität des Aethers nicht zu äquilibrirenden ponderomotorischen Kräfte aufheben müssen.

Durch den Druck einer incompressibeln Flüssigkeit können nur solche Kräfte aufgehoben werden, deren Componenten die Form haben

$$(5a) \quad \Xi_p = - \frac{\partial P}{\partial x}, \quad \Upsilon_p = - \frac{\partial P}{\partial y}, \quad Z_p = - \frac{\partial P}{\partial z}.$$

In die Function P tritt zunächst ein der Druck, welcher der electromagnetischen Energie aller den Aether durchziehenden electromotorischen Kräfte proportional ist

$$(5b) \quad P_0 = \frac{1}{8\pi} \{ (X^2 + Y^2 + Z^2) + (L^2 + M^2 + N^2) \},$$

ferner noch ein von der Bewegung abhängiger Theil

$$(5c) \quad P = P_0 + A[\alpha \cdot \mathfrak{P} + \beta \cdot \mathfrak{Q} + \gamma \cdot \mathfrak{R}] + S.$$

Da das hierin vorkommende S zunächst als willkürliche Function der Coordinaten und der Zeit aufzufassen ist, kann auch das P als eine solche angesehen werden.

Wenn man diese Bezeichnungen benutzt, so würden die Gleichungen (5a) folgende Bedingungen ergeben:

$$(6) \quad \begin{cases} 0 = \frac{\partial P}{\partial x} + A \left[\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \beta \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right) - \gamma \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z} \right) \right] \\ 0 = \frac{\partial P}{\partial y} + A \left[\frac{\partial \Omega}{\partial t} + \gamma \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y} \right) - \alpha \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right) \right] \\ 0 = \frac{\partial P}{\partial z} + A \left[\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} + \alpha \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z} \right) - \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y} \right) \right] \end{cases}$$

Dies ist das System von Differentialgleichungen, welches neben der Gleichung der Incompressibilität

$$(1) \quad 0 = \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z}$$

erfüllt werden müsste, um die cyklisch wirkenden Kräfte im reinen Aether ganz aufzuheben. Es sind dies vier Gleichungen mit vier Unbekannten α , β , γ , P , wenn wir die Vertheilung der electricischen und magnetischen Kräfte, die ja meist durch äussere Ursachen bestimmt sind, als gegeben betrachten.

Man kann aus den drei Gleichungen (6) die α , β , γ eliminiren, indem man diese Gleichungen der Reihe nach mit

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y} \right), \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z} \right) \text{ und } \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right)$$

multiplicirt und addirt. Dies gibt:

$$(6a) \quad \begin{cases} 0 = \left(\frac{\partial P}{\partial x} + A \cdot \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial y} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial y} + A \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial t} \right) \\ \quad \left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial z} + A \cdot \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right). \end{cases}$$

Dies ist eine Gleichung, aus der P gefunden werden kann, wenn die \mathfrak{P} , Ω , \mathfrak{R} als Functionen der x, y, z, t gegeben sind, nur wird in dem allgemeinen Integral für P eine willkürliche Function stehen bleiben. Ist z. B. der Werth von P für die Punkte einer Ebene $x = C$ und für jede Zeit t angenommen, wodurch auch die $\partial P / \partial y$ und $\partial P / \partial z$ gegeben sind, so ergiebt Gleichung (8a) den Werth von $\partial P / \partial x$, sodass dadurch der Werth von P auch für $(x + dx)$ gefunden werden kann und so fortschreitend.

Dann ergeben je zwei von den Gleichungen (6), nachdem der Gang von P bestimmt ist, je zwei der Grössen α , β , γ als Function der dritten, woraus sich die Richtung der Stromlinien ergibt, und da aus der Gleichung (1) folgt, dass in jedem Stromfaden das Product aus der resultirenden Geschwindigkeit mit dem Querschnitt des Fadens constant ist, so sind die gesammten Stromcomponenten vollständig bestimmt, wenn die Grössen ihrer Resultante in allen Punkten der Anfangsebene $x = \text{Const.}$ gegeben sind.

Dies ergibt noch eine zweite willkürlich zu wählende Function, die in dem allgemeinen Integral vorkommt.

Das vollständige Integral der Gleichungen (6) ist, da diese Gleichungen nach α , β , γ und P linear sind, bekanntlich zusammenzusetzen aus irgend einem einzelnen Integral jenes Gleichungssystems und dem allgemeinen Integral derselben Gleichungen, welches sie ergeben, nachdem man darin

$$\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} = \frac{\partial \Omega}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} = 0$$

gesetzt hat. Unter dieser Bedingung folgt:

$$\alpha \cdot \frac{\partial P}{\partial x} + \beta \cdot \frac{\partial P}{\partial y} + \gamma \cdot \frac{\partial P}{\partial z} = 0,$$

d. h. die Stromlinien verlaufen unter der letztgenannten Annahme längs der Flächen $P = \text{Const.}$

Ferner sagt die entsprechend reducirte Gleichung (6a) dann aus, dass auch die Linien, deren Elemente sich verhalten wie

$$dx:dy:dz = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial y} \right) : \left(\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z} \right) : \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} - \frac{\partial \Omega}{\partial x} \right)$$

längs derselben Flächen $P = \text{Const.}$ verlaufen.

Die obigen Betrachtungen zeigen, dass in das allgemeine Integral zwei in Flächen und nach der Zeit willkürliche Functionen eintreten, nämlich P und $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$. Sollte der Aether an der Grenze den ponderablen Körpern unverrückbar anhaften, so müssten es drei sein, nämlich α , β , γ . Der Aether wird also unter Umständen an der Grenzfläche gleiten müssen. Indem man solche Gleitungen als einen sehr jähen Uebergang zwischen verschiedenen Werthen tangentialer Geschwindig-

keiten betrachtet, werden in der Grenzschrift noch dem entsprechende electriche und magnetische Kräfte entstehen können mit entsprechend jähren Unterschieden der tangentialen Componenten dieser Kräfte.

Eine Reihe von Beispielen, die das Verhalten des Aethers in der Umgebung electriche und magnetisch polarisirter Körper, wie es aus diesen Gleichungen folgt, erkennen lassen, behalte ich mir vor, in späteren Aufsätzen zu geben.

11. *Ueber langandauernde
electrische Schwingungen und ihre Wirkungen;
von H. Ebert.*

(Hiersu Taf. I Fig. 1–5.)

Man hat sich in der letzten Zeit mit immer wachsendem Interesse der Lichterregung durch sehr rasch in ihrer Richtung wechselnde Ströme, durch electricische Schwingungen oder Wechselströme von hoher Frequenz, wie sie durch Condensator-entladungen erhalten werden, zugewandt. Nur in ganz vereinzelten Fällen erfüllen aber die getroffenen Anordnungen diejenigen Bedingungen, welche nothwendig eingehalten werden müssen, wenn bei gegebenem Energievorrathe der maximale Leuchteffect erzielt und namentlich bei Gasentladungen klare Erscheinungen erhalten werden sollen. Ferner fehlen, so viel mir bekannt ist, Messungen über die Oekonomie der auf diesem Wege erregten Lichtemissionen. So glänzend daher auch z. B. die von Tesla erzielten Leuchterscheinungen sind, so können doch erst Messungen der zu ihrer Hervorrufung aufzuwendenden electricischen Gesamtenergie und des erreichten Lichteffectes ein Urtheil darüber gewinnen lassen, ob hier wirklich auch in wirthschaftlicher Beziehung Fortschritte im Beleuchtungswesen erwartet werden dürfen. Hierüber sollen im Folgenden einige Messungen angestellt werden. Ferner möchte ich zeigen, dass bei Einhaltung der nöthigen Versuchsbedingungen durch sehr langanhaltende electricische Bewegungen von der genannten Art schon mit sehr kleinen Mitteln erhebliche Lichteffecte erzielt werden können, wie sie zu Spectraluntersuchungen oder für das Studium der Gasentladungen von Wichtigkeit sind.

Die Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit ein verdünntes Gas unter dem Einflusse electricischer Schwingungen zu möglichst hellem Leuchten angeregt werde, haben Hr. E. Wiedemann und ich selbst genauer studiert¹⁾. Zur Erzeugung der

1) Vgl. E. Wiedemann und H. Ebert, Sitzungsber. Phys. med. Soc. Erlangen. 24. p. 84 u. 241. 1892; Wied. Ann. 48. p. 549; 49. p. 1 u. 32; 50. p. 1 u. 221. 1893.

Schwingungen wurde die sich durch ihre grosse Symmetrie auszeichnende Lecher'sche Anordnung verwendet. Als Hauptresultat hat sich dabei ergeben, dass in allen Fällen klare Erscheinungen nur dann erhalten werden, wenn man die genau auf den erregenden Entladungskreis „abgestimmten“ *Resonanzschwingungen* verwendet, wie man sie bei der genannten Anordnung dadurch erhält, dass man auf die Lecher'schen Drähte nur *eine* Brücke an der geeigneten Stelle aufsetzt. Dann werden die Erscheinungen in gasverdünnten Räumen zwischen und neben dem Endcondensator „typisch“; zugleich ist die Helligkeit der einzelnen Theile der Entladung am grössten. Wir haben durch directe Messungen nach der V. Bjerknes'schen Methode nachgewiesen, dass in diesem Falle, der dem Unisono der beiden aufeinander wirkenden Schwingungskreise entspricht, die *Dämpfung* der Resonanzschwingungen am geringsten ist. Hebt man die Brücke ab, so werden die erregenden Schwingungen ungeordnet, die Dämpfung ist viel grösser und die Erscheinungen sind verwaschen, unklar und unsymmetrisch und, was uns hier am meisten interessirt, viel lichtschwächer als mit der Brücke. Noch mehr verwirrt sich das Aussehen der Entladungen und sinkt die Helligkeit, wenn man statt der Luftcondensatoren der Lecher'schen Anordnung andere Condensatoren, etwa Leydner Flaschen verwendet; hier treten zu den nicht zu vermeidenden Unsymmetrien noch Rückstandsbildungen störend hinzu.

Diese und ähnliche *Erfahrungen* zeigen also zunächst: Wollen wir in rationeller Weise Leuchteffekte mittels electrischer Schwingungen oder Hochfrequenzströmen erzielen, so müssen wir

erstens die beiden erregenden Kreise, den inducirenden primären und den inducirten secundären aufeinander *abstimmen*, sodass für beide die Schwingungsdauer $T = 2\pi\sqrt{LC}$ (L Selbstinduction des Schliessungskreises, C Capacität des angeschlossenen Condensators) die gleiche ist oder doch ein einfaches harmonisches Verhältniss hat. Dabei verdient die Anwendung von Luft- oder Oelcondensatoren vor solchen mit festen Dielectricis den Vorzug.

Die *Theorie* lässt aber weiter noch Folgendes erkennen: Da es auf möglichst geringe Dämpfung der Schwingungen

ankommt, muss man die Constanten des Schwingungskreises geeignet wählen. Das logarithmische Decrement der electrischen Schwingungen ist durch den Ausdruck $\pi R \sqrt{C/L}$ gegeben (R Ohm'scher Widerstand). Helle Leuchterscheinungen wird man also nur erhalten, wenn man

zweitens Condensatoren von möglichst kleiner Capacität und bei gegebenem Widerstande R Schliessungskreise von so grosser Selbstinduction verwendet, als überhaupt zugänglich ist. Bezüglich des Letzteren ist man an eine bald erreichte Grenze gebunden. Der scheinbare Widerstand, die Impedanz der Schliessungskreise, ist in unserem Falle durch den Ausdruck $\sqrt{R^2 + (2\pi n L)^2}$ gegeben, wo n die Periodenzahl unserer Wechselströme darstellt. Da bei uns n beinahe von der Grössenordnung 10^7 ist, so wird schon bei Inductanzen L von wenigen Mikrohenrys der Widerstand eingeschalteter Spiralen so gross, dass sich dem Ausgleich der electrischen Spannungen unüberwindliche Gegenkräfte entgegenstellen. Zugleich erkennt man, dass diesen Gegenkräften der Selbstinduction gegenüber die Ohm'schen Widerstände der Schliessungskreise völlig bedeutungslos werden.

Man muss also die Capacität möglichst weit herab setzen. Dieses darf man thun, ohne mit den Spannungen zu hoch gehen zu müssen, da sich zeigt, dass intensive Leuchterscheinungen schon bei überaus geringen bewegten Electricitätsmengen erhalten werden, wenn nur viele Schwingungen regelmässig aufeinander folgen.

Nach diesen Gesichtspunkten habe ich einen einfachen Apparat zusammengestellt, der sich als sehr wirksam zur electrischen Lichterregung durch Hochfrequenzströme erwiesen hat. Das *Princip des Apparates* ergiebt sich unmittelbar aus dem Vorhergehenden ¹⁾: Der von der Electricitätsquelle (Inductorium, Influenzmaschine oder genügend hoch transformirter Wechselstrom) durch Q Fig. 1 kommende Strom ladet die Platten N_2 und N_3 , welche auf den Platten N_1 und N_4 entsprechende Electricitäten binden. Springt bei G ein Funken

1) Eine derartige Anordnung wurde schon bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung zu Nürnberg im September 1893 im Erlanger Physikalischen Institute von mir vorgeführt.

über,
cititäts
Um d
Spiral
dären
das e
unters
oder
leitend
zwischen
beide
Spiral
werde
abgest
kürzer
primä
oder
fach v
Schwi
I
Platte
sind n
von K
bei d
haupt
von 2
lichst
wende
induc
streck
citäte
vonein
der G
I
zwich
gehen
Anfan
der I
keine

über, so gleichen sich die auf N_1 und N_2 angehäuften Electricitätsmengen durch die Spirale S hindurch oscillatorisch aus. Um dieselbe Spirale S ist eine gleiche von ihr gut isolirte Spirale gewunden, welche die Platten N_3 und N_4 des „secundären Condensators“ mit einander verbindet. Hier bildet sich das electrische „Hochfrequenzfeld“ aus, in welches die zu untersuchenden Räume entweder direct hineingebracht werden, oder mit dem sie durch an N_3 und N_4 angeschlossene Drähte leitend verbunden sind. Eine directe metallische Verbindung zwischen primärem und secundärem Kreise besteht also nicht, beide Kreise wirken durch die wechselseitige Induction der Spiralen S aufeinander. Durch Aendern der Plattenentfernungen werden die beiden Kreise genau zum Unisono aufeinander *abgestimmt*. Dadurch, dass man die Capacitäten ändert, oder kürzere oder längere Spiralen S verwendet, oder die Länge der primären Funkenstrecke oder die Zahl der Funken vergrößert oder verkleinert, kann man die Versuchsbedingungen mannichfach variiren, namentlich auch die Frequenz der erregenden Schwingungen in weiten Grenzen ändern.

Die Condensatoren sind einfache aus Blechscheiben gebildete Plattencondensatoren; das Zwischenmittel sind Luft. Die Platten sind mittels Hülsen auf Glasröhren geschoben; ein Ueberschlagen von Funken längs der Röhre von Platte zu Platte ist selbst bei den primären Condensatoren nicht zu fürchten, da überhaupt nur geringe Spannungen nöthig sind (Funkenstrecken von 2 bis 3 mm). Denn es ist viel besser *viele* kleinere, möglichst gleichmässige und scharfe, als lange Funken zu verwenden; überhaupt gibt es zu jeder Capacität und Selbstinduction der beiden Kreise eine gewisse Länge der Funkenstrecke, die sich als „wirksamste“ erweist. Da kleine Capacitäten erfordert werden, so sind die Platten immer so weit voneinander entfernt, dass das zwischen ihnen liegende Stück der Glasröhren völlig isolirt.

Bei dieser Anordnung erhält man Schwingungen, die zwischen N_3 , S und N_4 20000mal und öfter hin und her gehen, ehe ihre Amplituden auf den ($e =$) 2,7 Theil des Anfangswerthes herabgesunken sind. Vermehrt man die Zahl der Funken zwischen G genügend, was bei ihrer Kleinheit keine besonders reichliche Electricitätszufuhr erfordert, so kann

man den Spannungszustand zwischen N_5 und N_6 fast ununterbrochen in stetem Wechsel erhalten, weil die Dämpfung so klein ist, dass die von dem $n+1$ ten Funken erregten Schwingungen bereits einsetzen, noch ehe die vom n ten Funken erregten Oscillationen völlig abgeklungen sind.

Für viele Zwecke ist es wichtig die Erscheinungen beim directen Stromdurchgange, bei der Anwendung ungeordneter und geordneter und wenig gedämpfter Schwingungen miteinander zu vergleichen; der im Folgenden im einzelnen beschriebene Apparat ist daher so eingerichtet, dass die entsprechenden Umschaltungen rasch hintereinander und bequem bewerkstelligt werden können.

Der ganze Apparat ist sehr compendiös und kann überall leicht aufgestellt werden. Aus diesem Grunde und wegen der Uebersichtlichkeit seiner Theile eignet er sich sehr gut zur Demonstration aller mit electricischen Schwingungen angestellten Versuche. Da alles so abgeglichen ist, dass die Wirkksamkeit der Schwingungen ein Maximum ist, so bedarf man dazu nur kleiner Hilfsmittel. Schon eine einplattige kleine Influenzmaschine genügt zur Anregung, wenn auch die Erscheinungen mit einer mehrplattigen Maschine viel glänzender ausfallen. Ein mittelgrosses Inductorium gibt schon gute Leuchterscheinungen, wenn sich dasselbe im allgemeinen auch weniger hierzu eignet wie die Influenzmaschine, weil bei ihm die Electricitätszufuhr nicht regelmässig genug zu sein pflegt.

Im Folgenden lasse ich zunächst eine eingehendere Beschreibung des Apparates folgen, wie er nach sehr vielen Versuchen und Abänderungen schliesslich gestaltet wurde, und führe dann einige Anwendungen an, welche derselbe gestattet, sowie die Resultate einiger Messungen über die Oekonomie der mit demselben erzielten Leuchterscheinungen. Diese Anwendungen sollen nur als Beispiele, die Messungen als vorläufige Resultate gelten. Dennoch dürften dieselben es als wichtig erscheinen lassen eine derartige Anordnung neben dem Inductorium, der Influenzmaschine und der hochgespannten Wechselstrommaschine gewissermaassen als selbstständigen Apparat zur electricischen Anregung für weitere Studien auf

diesem auch praktisch so wichtigen Gebiete jeder Zeit im Laboratorium zur Verfügung zu haben.¹⁾

Apparat.

Das 20 cm breite, 70 cm lange Grundbrett *A* Fig. 2 trägt die beiden verticalen Holzsäulen B_1 und B_2 . Auf diesem Gestell sind die folgenden Theile befestigt:

1. *Die Funkenstrecke.* Dieselbe ist in dem Holzkasten *C* eingeschlossen, der in Fig. 2 von vorn, in Fig. 2a von oben gesehen abgebildet ist. Die beiden Messingkugeln D_1 und D_2 (3 cm Durchmesser) sind an die Hartgummistäbe E_1 und E_2 angeschraubt, welche sich in den Messinghülsen F_1 und F_2 hin- und herschieben lassen. Diese sind durch Flantschen an der vorderen und hinteren Kastenwand so befestigt, dass die Stäbchen etwas ausserhalb der Mittellinie stehen; dann können durch Drehen der Kugeln während des Versuches immer neue Stellen ihrer Oberfläche an die Funkenstrecke *G* gebracht werden, und ein Reinigen ist erst nach längerer Zeit nöthig. Von beiden Seiten her treten die isolirten Drähte H_1 und H_2 ein, welche innerhalb des Kastens zu Spiralen aufgewunden sind, sodass die Kugeln genügende Beweglichkeit haben. Der Holzdeckel *I* ist mit Filz gefüllt. Man schliesst die Funkenstrecke in einen Kasten ein, damit das bei den Beobachtungen störende Funkenlicht abgehalten und das Geräusch der Funken gedämpft wird; das namentlich bei längeren Arbeiten unangenehm werdende Ozon wird gleichfalls abgehalten. Um den letztgenannten Zweck noch vollkommener zu erreichen, tränkt man den Filzüberzug mit Leinöl und legt mit Leinöl durchtränkte Lappen oder Pappstückchen in den Kasten *C*. Der Kasten kann leicht auch flüssigkeitsdicht (z. B. durch Ausgiessen mit Schellack) gemacht werden, sodass man die Funken statt in Luft etwa in Paraffinöl überspringen lassen kann, was aber bei den unten angegebenen Versuchen nicht nöthig ist.

Durch Schieben an den Hartgummistäben E_1 und E_2 kann die Grösse der Funkenstrecke zwischen D_1 und D_2 nach dem Gehör (Funkenzahl) vollkommen genau genug regulirt werden.

1) Der von mir benutzte Apparat wurde von Hrn. Universitätsmechaniker Böhner in Erlangen angefertigt; der complete Apparat stellt sich auf ca. 50 Mark.

2. *Der primäre Condensator.* Derselbe besteht aus den vier kreisförmigen ebenen Blechplatten N_1, N_2, N_3, N_4 (30 cm Durchmesser), welche an dem Rande umgebogen sind und die mittels der angeschlossen federnden Blechhülsen n_1, n_2, n_3, n_4 auf dem Glasrohre O parallel mit sich selbst hin- und hergeschoben werden können; dabei hindern die vor die entsprechenden Durchbohrungen in B_1 und B_2 vorfallenden Bleche o_1 und o_2 das Glasrohr O am Herausgleiten. Damit man beim Verschieben nicht die Platten selbst ableitend zu berühren braucht, tragen dieselben kleine in aufgelöthete Hülsen eingekittete Glasgriffe g_1, g_2, g_3, g_4 .

In den an den Hülsen n_2 und n_3 befestigten Klemmschrauben P_1 und P_2 werden die gut isolirten, von der Electricitätsquelle kommenden Drähte Q_1 und Q_2 festgeklemmt; an denselben Hülsen n_2 und n_3 sind ferner die schon erwähnten Drähte H_1 und H_2 angelöthet, welche nach der Funkenstrecke G führen, und ausserdem die Drähte M_1 und M_2 . Diese, sowie die von den Hülsen n_1 und n_4 ausgehenden Drähte R_1 und R_2 gehen zu dem

3. *Umschalter K ,* ein von dem Brette L getragener Paraffinklotz in den 6 mit Quecksilber gefüllte Näpfchen eingetieft sind. In Figur 2b ist dieser Umschalter, von oben gesehen, abgebildet; die Näpfchen desselben sind mit denselben Buchstaben bezeichnet, welche die in sie mündenden Drähte in Fig. 2 haben. Auf diesen Klotz werden die weiter unten zu beschreibenden Apparatheile gesetzt. Der denselben umgebende Holzrand l verhindert das Vergiessen von Quecksilber, welches bei k erforderlichen Falles abgelassen werden kann.

Von den Näpfchen U_1 und U_2 in Fig. 2a aus führen die Drähte U_1 und U_2 in Fig. 2 nach oben zu dem

4. *secundären Condensator.* Derselbe besteht aus den Platten N_5 und N_6 , die den Platten $N_1 \dots N_4$ gleichen und wie diese senkrecht an federnde Blechhülsen n_5 und n_6 angelöthet sind. Diese lassen sich auf dem Glasrohre V mittels der Glasgriffe g_5 und g_6 verschieben; v_1 und v_2 verhindern dabei das Herausgleiten der Röhre V .

An den Klemmschrauben W_1 und W_2 werden Drähte angeschraubt, welche zu denjenigen Punkten hinführen, wo man die electrischen Schwingungen wirken lassen will.

Man kann hier verschiedene Electricitätsbewegungen abnehmen, je nachdem welchen von den in Fig. 3 abgebildeten Apparaththeilen man auf den Umschalter K in Fig. 2 aufsetzt, und zwar

a) *den directen Strom der Electricitätsquelle.* In dem Brettchen T Fig. 3a sind die vier an beiden Enden amalgamirten Kupferstifte m_1, m_2, u_1, u_2 befestigt, die auf beiden Seiten herausragen. Sie sind wie in der Figur angedeutet miteinander leitend verbunden. Legt man das Brettchen auf den Umschalter K Fig. 2b in der Stellung, wie sie Fig. 3a angiebt, so sind die Klemmschrauben W_1 und W_2 offenbar direct an die Electricitätsquelle angeschlossen, und der Strom derselben geht, wenn die Kugeln D_1 und D_2 genügend weit voneinander zurückgezogen werden, über Q_1, P_1, M_1, m_1, U_1 nach W_1 und analog für W_2 . Wird das Brettchen um die Axe m_1, m_2 gedreht und umgekehrt aufgelegt, so geht der Strom den Weg Q_1, P_1, M_1, m_1, U_2 nach W_2 und analog für W_1 , der Strom ist also *commutirt*;

b) *ungeordnete, rasch gedämpfte Schwingungen.* In das Brettchen T Fig. 3b sind vier Stifte r_1, r_2, u_1, u_2 , eingeschlagen, welche in die entsprechenden Näpfchen in K Fig. 2b passen und oberhalb T in der aus Fig. 3b ersichtlichen Weise paarweise mit einander verbunden sind. Setzt man dieses Brettchen auf K , so sind die äusseren Platten des primären Condensators direct an die des secundären angeschlossen; die Leitungsbahn hat nur eine geringe Selbstinduction. Die Schwingungen sind ungeordnet und rasch gedämpft, die Entladungserscheinungen zeigen noch eine gewisse Einseitigkeit. Dieser Fall entspricht der Lecher'schen Anordnung *ohne Brücke*;

c) *geordnete, lang andauernde Schwingungen* und zwar:

a) *von bestimmter Schwingungszahl.* Das Brettchen T Fig. 3c trägt die Doppelspirale S . Dieselbe ist auf Holz gewickelt; die eine Spirale endet in den Stiften r_1 und r_2 und schliesst den primären Kreis N_1, R_1, R_2, N_4 ; die andere ihr völlig gleiche Spirale endet in den Stiften u_1 und u_2 und schliesst den secundären Kreis N_5, U_1, U_2, N_6 . Zu dem Apparate gehören mehrere derartige aufeinander gewickelte, gleiche Spiralen; jede ist auf einem besonderen Brett befestigt,

durch Vertauschen der einen mit der anderen kann man die Bedingungen der Erregung auch in diesem Falle rasch hintereinander ändern. Bei einer längeren Doppelspirale ist nicht nur die Selbstinduction in jedem einzelnen Kreise grösser, sondern auch die wechselseitige Induction der beiden Kreise aufeinander. Durch Vertauschen einer kürzeren Spirale mit einer längeren vergrössert man also nicht nur die Wellenlänge der Schwingungen, sondern man erhöht auch die Ladungspotentiale an den Platten des Condensators. Verbindet man mit einer Platte dauernd ein Electrometer (ich verwendete ein absolutes Electrometer von Hartmann und Braun), so kann man durch Verkleinerung der Funkenstrecke das Potential auf die alte Höhe und durch Regulirung der Electricitätszufuhr auch die Funkenzahl auf den alten Werth bringen, so dass man thatsächlich nichts als die Schwingungszahl der erregenden Electricitätsbewegung ändert.

Am besten stellt man sich einen ganzen Satz von solchen Spiralen her, welcher eine Grundschiwingung mit verschiedenen harmonischen Oberschwingungen (am besten 1. und 2. Octave) gibt. Eine Spirale von je 60 Windungen (also 120 Windungen im ganzen) und ca. 17 Mikrohenrys ($17 \cdot 120 \text{ cm E.M.} = 1,7 \times 10^{-5}$ Erdquadranten) Inductanz ergab sehr gute Resultate. Sie gab bei den von mir verwendeten Dimensionen bei 11 cm E.S.Cap.E. $= 1,1 \cdot 10^{-5}$ Mikrofarad des secundären Condensators etwa eine Schwingungsdauer von $1,4 \times 10^{-7}$ Sec. oder eine Wellenlänge von ca. 42 m und eine Schwingungszahl $n \approx 7000000$. Das logarithmische Decrement der Schwingung im secundären Kreise war etwa 5×10^{-4} . Durch eine Spirale von je 140 Windungen ging bei meiner Anordnung schon fast nichts mehr von der Electricitätsbewegung hindurch (die Impedanz $= \sqrt{R^2 + 4\pi^2 n^2 L^2}$ war schon zu gross vgl. o. p. 146). Die Länge des secundären Kreises ist am vortheilhaftesten gerade gleich einer halben Wellenlänge der Schwingung, weil dann beim Maximum der Ladung einer Platte die Potentialdifferenz beider Platten gerade die grösstmögliche ist;

β) *geordnete Schwingungen von stetig variabler Schwingungszahl.* In die Näpfchen U_1, U_2, R_1, R_2 Fig. 2b tauchen Stifte, welche paarweise mit den Enden je einer langen Spirale verbunden sind. Diese Spiralen sind an der unteren Seite eines horizon-

talen Trägers am einen Ende befestigt. Das andere ist an einem schweren Holzklotz befestigt, welcher durch einen Schnurlauf gehoben oder gesenkt werden kann. Zur Führung dient ein langes Glasrohr, über welches die Spiralen gewickelt sind. Durch Heben oder Senken werden die Spiralen verkürzt oder gereckt; nach bekannten Formeln berechnet man die Inductanz und die Schwingungsdauer. Die Wirkung der veränderten wechselseitigen Induction wird wie bei α) compensirt. Man hat hier ein Mittel die Frequenz der wirkenden Schwingungen stetig zu verändern. —

Anwendungen.

Von den zahlreichen Anwendungen, welche die durch den beschriebenen Apparat gelieferten schwach gedämpften und daher lang anhaltenden regelmässigen Hochfrequenzströme gestatten, möge im Folgenden nur auf wenige Erscheinungsbereiche hingewiesen sein, auf denen sich die Anwendung solcher Ströme schon bewährt hat.

a) *Gasentladungen.* Zunächst kann man mittels des Apparates alle jene Erscheinungen in verdünnten Gasräumen hervorrufen, welche unter dem Einflusse electrischer Oscillationen mit der Lecher'schen Brückenordnung, mit sich entladenden Leydner Flaschen, und mit den Tesla'schen oder d'Arsonval'schen Anordnungen erhalten wurden. Insbesondere können jene Versuche bequem damit angestellt werden, welche Hr. E. Wiedemann und ich selbst in einer Reihe von Arbeiten in den letzten drei Jahren veröffentlicht haben (vgl. o. p. 144). Der daselbst als Endcondensator bezeichnete Condensator ist identisch mit dem „secundären“ Condensator $N_5 N_6$ Fig. 1 und 2 hier. Sehr schön zeigt sich z. B. auch hier die wichtige, von uns schon 1892 hervorgehobene Thatsache, dass bei allen zwischen oder an die Condensatorplatten N_5 und N_6 gebrachten Entladungsgefässen mit oder ohne Electroden bei Anwendung geordneter Schwingungen die gewöhnlich nur an der Kathode bemerkbaren Glimmlichterscheinungen und Dunkelräume *beiderseitig* auftreten.¹⁾ Da hier viele, einander vollkommen analoge

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Sitzungsber. der Phys.-Med. Soc. Erlangen. 24. p. 263 ff. 1892; vgl. auch F. Himstedt, Wied. Ann. 52. p. 473, namentlich p. 479. 1894.

electriche Erregungen abwechselnd in beiden Richtungen auf das Gas einwirken, so war eine Uebereinanderlagerung von Anoden- und Kathodenerscheinung zu erwarten. Dass nur die Kathodenerscheinung zu Stande kommt, stützt die auch durch andere Beobachtungen nahegelegte Vermuthung, dass dieselbe „dauernden Bewegungsformen“ im Aether entspricht. Die Art, wie sich hier die Kathode ausbildet, stellt ferner wichtige Anhaltspunkte für eine weiter gehende Klärung der Deutungsversuche dieser Phänomene in Aussicht. In den genannten Arbeiten haben wir an verschiedenen Stellen weiter genauer ausgeführt, warum diese Art der Erzeugung der Gasentladungen durch direct zugeführte electriche Oscillationen tiefer in das Verständniss des Mechanismus der Entladungserscheinungen überhaupt einzuführen verspricht, als die bisherigen Methoden.

b) *Spectralerscheinungen.* Die directe Erregung eines verdünnten Gases durch electriche Schwingungen, die von aussen zugeführt werden, gibt ein Mittel an die Hand, dasselbe unter genau angebbaren Versuchsbedingungen zum Leuchten zu bringen, was sonst nicht in diesem Grade möglich ist. Denn bei den gewöhnlichen Anordnungen, bei denen man einen Strom durch Elektroden zuführt, sind die Entladungsbedingungen vom Gase selbst, namentlich dessen Druck abhängig. Hier sind es wohl auch electriche Schwingungen, welche das Leuchten wesentlich bedingen, aber Schwingungen, die erst im Rohre selbst sich ausbilden und deren bestimmende Grössen in zunächst gar nicht zu übersehender Weise, von allen möglichen Nebenfactoren, Capacität der Maschine oder des Inductoriums, Selbstinduction und Widerstand der Leitungsbahnen u. s. w. abhängen. Erzeugen wir die electriche Bewegungen unabhängig vom Entladungsrohre, so kann man die Leuchtbedingungen, etwa die bewegten Electricitätsmengen, Spannungen, Rhythmus der Erregungen in ganz systematischer Weise abändern, ohne dass sich mit der Aenderung einer von den bestimmenden Grössen gleichzeitig eine oder mehrere andere mit ändern. Erst hierdurch scheint es mir möglich zu werden, den Einfluss der verschiedenen das Aussehen der Spectra ganz im allgemeinen und einzelner Linien im speciellen bestimmenden Momente zu trennen. Um nur ein Beispiel hervorzuheben mag erwähnt werden, dass augenscheinlich

schon der Rhythmus der Erregungen, also lediglich die Oscillationsdauer gewisse Verschiedenheiten in den Spectren bedingt. Vergleicht man die Helligkeitsverhältnisse der verschiedenen Linien oder Banden eines Gases, welches auf gewöhnliche Weise, etwa durch die Entladungen eines Inductoriums zum Leuchten gebracht wird, mit den Helligkeitsverhältnissen bei der hier angegebenen Art der Erregung, so erkennt man bei demselben Gase schon auffallende Unterschiede; gewisse Linien die dort heller sind, sind hier weniger hell. Aber auch wenn man durch Aenderung der Selbstinduction durch Anwendung anderer Spiralen (p. 152) oder Ausziehen der Spiralen (p. 153) nichts als die Schwingungszahl der erregenden Oscillationen ändert, werden die relativen Helligkeitsverhältnisse im Spectrum andere. Es scheint, als ob die kurzwelligen Lichtschwingungen in um so stärkerem Maasse erregt werden, je rascher die electrischen Erregungen selbst aufeinander folgen. Eine Linie kann ferner viel heller bei einer Art der Erregung sein als bei einer anderen; der Grund ist nicht eine andere Temperatur u. s. w., sondern nur der, dass sie für die eine Art der Erregung eine harmonische Oberschwingung darstellt, für die andere nicht, also auf eine Schwingungsart besser anspricht, als auf eine andere. Die weitere Verfolgung gerade dieser Eigenthümlichkeiten in den Spectralerscheinungen dürfte namentlich für die *astrophysikalischen* Anwendungen von Bedeutung sein; denn die Spectrographie himmlischer Objecte lehrt uns immer neue, auffallende Beispiele solcher Wechsel in der Ausbildung und Deutlichkeit einzelner Spectrallinien kennen; ihre physikalische Deutung erfordert, dass wir erst untersuchen, wie jene Hilfsmittel wirken, welche wir zur Nachahmung dieser Spectren im Laboratorium verwenden. Dass bei den fast ausschliesslich verwendeten electrischen Hilfsmitteln, namentlich dem Voltabogen und der Flaschenentladung, die durch Selbstinduction und Capacität bestimmte Schwingungsdauer des electrischen Systems dabei eine hervorragende Rolle spielt, ist bisher wohl kaum beachtet worden. Eine oft beobachtete andere Erscheinung dürfte hierdurch ebenfalls ihre Erklärung finden, die nämlich, dass die einzelnen Partialentladungen des Inductoriums bei demselben Gase verschiedene Spectra ergeben, wie schon ihre

verschiedene Farbe andeutet. Sie entsprechen Entladungen aus verschiedenen Tiefen der Spirale des Inductoriums, für die folglich sehr verschiedene Werthe der Capacität wie namentlich der Selbstinduction bestimmend sind. Wir werden über den Einfluss von Temperatur, Druck etc. auf die Ausbildung der einzelnen Theile eines Spectrums erst dann befriedigende Antworten erhalten, wenn wir Vorfragen, wie die erwähnte über den Einfluss der Schwingungsdauer, erledigt haben. Wenn wir aber das Leuchten im Voltabogen oder durch Flaschenfunken erzeugen, so wenden wir viel zu complicirte Erscheinungsgruppen schon zur Erregung an, um hoffen zu dürfen, von dieser Seite aus in den Mechanismus der Leuchterregung selbst klare Einblicke zu erhalten. Unser Apparat hat den Vorzug, dass er die denkbar einfachsten, dabei in jedem Factor controllirbaren Erregungsbedingungen liefert.

Hierzu gesellt sich ein anderer wesentlicher Vorteil: Wie schon angedeutet, brauchen die erregenden Schwingungen um so kleinere Energiemengen zu enthalten, je regelmässiger sie sind und je länger sie ungestört andauern. Mit hundertsteln von Secundenergs kann man hier schon erhebliche Strahlungseffecte erzielen. Darum erhöht sich aber auch die *Temperatur* der leuchtenden Gase nur unmerklich. Man kann daher hier die Emissionsspectra von Körpern untersuchen, die sonst der spectralanalytischen Untersuchung, so weit sie an die Emissionsspectra anknüpft, unzugänglich sind, weil die Körper zerfallen, wenn grössere electriche Energieen wirken und damit grössere Erwärmungen eintreten. Zur Anwendung des Apparates bei Spectraluntersuchungen verwendet man am besten die folgende Anordnung (Fig. 4). Man schliesst die Gase oder Dämpfe in lange und möglichst weite Röhren *RR* ein. Wählt man zu enge Röhren, so sprechen die Röhren schwer an; man muss sie dann wenigstens mit weiteren Theilen verbinden, von denen aus sich die Lichtsäule auch in die engeren Teile hinein zieht. An den Enden sind die Ränder der Röhre *R* umgebogen, und hier sind Spiegelglasplatten mittels Siegellack aufge kittet. b_1 und b_2 in Fig. 4 sind schmale Stanniolbelege, um welche Drähte mit Oesen laufen, in welche die Zuleitungsdrähte vom secundären Condensator des Erregungsapparates eingehängt werden. Da im

Innern der evacuirten Räume dort, wo aussen die die Oscillationen heranzuführenden Metalle anliegen, Glimmlichtstrahlen auftreten, so ist die Röhre unter den Belegen kugelförmig erweitert, damit sich das diesen Strahlen eigenthümliche Licht nicht dem übrigen, zu untersuchenden Lichte beimischt. Das Rohr P_2 führt zur Pumpe; P_1 trägt Vorrichtungen, welche zur Einbringung der Substanz dienen.

Ich habe z. B. die Emissionsbandenspectra der unzersetzten Brom- und Jodmoleculé auf die hier angegebene Weise sehr gut erhalten; aber namentlich bei der Untersuchung *organischer Körper* dürfte die Methode von Wichtigkeit sein.

Damit die Joddämpfe nicht die Quecksilberluftpumpe verunreinigen und um genau die in das Rohr zu lassende Dampfmenge reguliren zu können, schmilzt man die Substanz in kleine Röhrchen r ein. Diese bringt man zusammen mit einigen an den Enden gerundeten Stücken s eines Glasstabes in die Kugel K , welche mittels des Schliffes S an das Hahnstück P_1 angesetzt wird. Zunächst wird alles völlig ausgepumpt, dann P_1 und P_2 geschlossen, und das Röhrchen r durch Schütteln zertrümmert. Indem man nun die Kugel K in eine Kältemischung setzt oder sie erwärmt, kann man jede beliebige Dampfmenge durch P_1 in das Rohr eintreten lassen. Beim Brom setzt man an das Schliffstück S bei d das capillare Hahnstück Fig. 4 a) an. Der untere Theil, sowie ein Theil der Hahndurchbohrung ist ausgegossen (z. B. mit Paraffin). In den freien Raum O der Durchbohrung wird die Substanz eingebracht, von der man dann selbst sehr kleine Mengen zunächst in den Raum von O bis P_1 , dann von hier aus durch P_1 in das Rohr R bringen kann.

Das Jodemissionsbandenspectrum ist durch ein im Roth, Orange und Gelb sich ausbreitendes sehr helles Band ausgezeichnet, welches aus lauter feinen Linien, wie das Absorptionsspectrum besteht. Auf dieses Band folgt ein gegen dasselbe stark contrastirender dunkler Raum, in dem sich nur zwei isolirte kräftige Linien auffallend hervorheben; im Blau folgt dann ein weiteres, aus mehreren Theilen bestehendes und sich im Indigo allmählich verlierendes Band.

Das Bromspectrum ist gleichfalls ein ganz typisches, prächtiges Bandenspectrum, welches aus einer grossen Reihe ein-

ander sehr ähnlich sehender, vom Roth bis in das Blau sich erstreckender Einzelbanden besteht.¹⁾

c) *Luminescenzerscheinungen*. In den oben erwähnten Arbeiten von E. Wiedemann und mir ist schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass die regelmässigen, schwach gedämpften electrischen Schwingungen eine ganz besondere Fähigkeit besitzen, Kathodenstrahlen von grosser Intensität zu erregen, denen eine im Vergleich zur aufgewandten Energie auffallend grosse Fähigkeit Fluorescenz oder Phosphorescenz, allgemein gesprochen, Luminescenz hervorzurufen eigen ist.²⁾

Selbst bei sehr kleinen erregenden Funken und Energiemengen am secundären Condensator erreichen diese Kathodenwirkungen, wenn alles gut abgestimmt ist, eine Intensität, welche mit der bei der Anwendung sehr grosser Inductorien erzielten vollkommen vergleichbar ist. Setzt man diesen Strahlen einen geeigneten phosphorescirenden Leuchtkörper aus, so gibt derselbe eine erhebliche Lichtemission. Selbst bei der Anwendung kräftiger Wechselströme erhitzt sich der Körper fast gar nicht.³⁾ Man erhält so eine Lampe, welche fast nur sichtbare Strahlen aussendet ohne Wärmeentwicklung, dementsprechend ist auch die Energie, welche die Lampe verbraucht, eine enorm geringe.

1) Vgl. E. Goldstein, Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin. p. 38—41. 1898; Beibl. 14. p. 616. 1890.

2) Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 252. 1893.

3) Durch das lebenswürdige Entgegenkommen der Direction der Electricitäts-Actien-Gesellschaft zu Nürnberg, vormals Schuckert & Co. wurde ich in den Stand gesetzt, die mit dem hier beschriebenen Apparate erzielten Leuchterscheinungen mit denen zu vergleichen, wie sie bei Anwendung sehr grosser Hilfsmittel erhalten werden, und die Versuche über das Leuchten der Gase und das Auftreten von Luminescenzerscheinungen mit hochgespannten Wechselströmen, zu wiederholen. Die genannte Direction stellte mir ihr Wechselstromlaboratorium zur Verfügung. Die meist benutzte Wechselstrommaschine hatte eine normale Leistung von 7 P. S. und arbeitete mit 100 Polwechseln pro Secunde; der Transformator (Doppel-E-Type) hatte ein Uebersetzungsverhältniss von 1:250. Die Condensatoren bestanden aus beiderseitig mit Stanniolbelegen versehenen dicken Hartgummitafeln; Spannungen bis zu 60000 Volt wurden verwendet. Ich bin der genannten Direction sowie den Hrn. Ingenieuren Friese, Hummel und Möllinger für das Interesse, welches sie den Versuchen entgegenbrachten, zu grossem Danke verpflichtet.

Eine einfache, aber sehr ökonomische „Luminescenzlampe“ erhält man z. B., wenn man in die Glaskugel *A* Fig. 5 die unten geschlossene Glasröhre *B* einschmilzt, welche oben eine gepresste Pasta von Leuchtfarbe *C* trägt, das Ganze sehr weit auspumpt und dann bei *D* abschmilzt. Die Leuchtfarben lassen sich in der Pastillenpresse zu haltbaren Platten pressen, welche durch einen um ihren Rand gelegten Draht leicht auf dem Glasrohre *B* befestigt werden können. Auf die Glaskugel *A* sind aussen die Stanniolringe E_1 und E_2 aufgeklebt, welche die Haken H_1 und H_2 tragen, in welche die die Schwingungen zuführenden Drähte eingehängt werden. Das Ganze steht auf dem Holzfusse *F*. Wenn electrische Oscillationen die Belege E_1 und E_2 treffen, so bilden sich an der Innenwand lebhaft Kathodenstrahlen aus, welche senkrecht zur Glaswand stehen, und an sich fast unsichtbar sind. Auf der Oberfläche des Leuchtkörpers aber, nach der sie von allen Seiten her convergiren, rufen sie ein überaus lebhaftes Luminescenzlicht hervor, welches durch die von Belegen freien Calotten K_1 und K_2 der Glaskugel ungehindert austritt. Man erhält nach diesen Richtungen hin Leuchteffekte, welche schon bei minimalem Energieaufwande völlig mit dem der Amylacetatlampe vergleichbar sind.

Sehr geeignet zeigte sich ein von der Fabrik Th. Schuchardt in Görlitz bezogenes Präparat, welches die Bezeichnung „Grünblaue Leuchtfarbe“ trägt. Das Kathodoluminescenzlicht besteht, wie man im rotirenden Spiegel sieht, aus einem sehr schnell abklingenden grünblauen Strahlenbereich und aus lange anhaltendem gelben Licht (dieses Verhalten deutet darauf hin, dass man ein Gemisch vor sich hat; in der That erkennt man auch auf der Leuchtfläche selbst ein Gemisch von grün und von gelb luminescirenden Punkten). Es dürfte gewiss gelingen, den gelb luminescirenden Körper mit seinem langandauernden Phosphorescenzlicht zu isoliren; dann würde man eine Lampe erhalten, deren Licht sehr nahe dem unserer gewöhnlichen Gas- oder Petroleumlampen gleicht, während das Licht des Gemisches noch einen etwas zu grünlichen Ton hat.

Um ein Urtheil über die Oekonomie dieser Leuchtprocesse, die eine überaus grosse ist, zu erhalten, habe ich eine Reihe von

Messungen angestellt; es würde indess hier zu weit führen, die Einzelheiten derselben mitzuthellen. Ich lasse daher nur einige Bemerkungen über die ermittelten Resultate folgen und behalte mir vor bei anderer Gelegenheit eingehender auf diese Fragen einzugehen.

Die Helligkeiten wurden mittels des Spectralphotometers (Glan) mit der v. Hefner-Alteneck'schen Amylacetateinheitslampe verglichen. Es ergaben sich Leuchteffekte von $1/30$ bis $1/40$ Amyl-Einheiten. Bei der Bestimmung der gleichzeitig consumirten electricen Energie stiessen directe Messungsmethoden bei diesen Hochfrequenzströmen auf auch schon von anderer Seite hervorgehobene Schwierigkeiten; da es sich zunächst nur um Feststellung der Grössenordnung handelte, wurde diese Energie berechnet.

Aus der Capacität des Endcondensators und dem (effectiven) Potential ergab sich die Energiemenge, welche auf dem secundären Condensator während jeder Einzelentladung vorhanden ist, mit Rücksicht auf die Dämpfung hinreichend genau. Wir machen ferner die für uns ungünstigste Annahme, dass die angehängte „Lumineszenzlampe“ allein diese ganze Energiemenge aufbraucht. Dass das nicht der Fall ist, sehen wir, wenn wir eine andere Lampe oder eine einfache evacuirt Röhre daneben anlegen; dieselbe leuchtet dann auch noch, und die Helligkeit der ersten Lampe wird nur wenig geschwächt. Man findet also auf diese Weise eine obere Grenze des Energiewerthes, die wirklich verbrauchte electriche Energie ist jedenfalls noch viel geringer. Trotzdem zeigt sich, dass man auf diesem Wege bequem hellleuchtende Lampen construiren kann, welche nur *Milliontel Watt* verbrauchen. Diesem entsprechend ist auch die Oekonomie der Lampen eine sehr vortheilhafte. Vergleicht man die Helligkeit dieser Lampen im sichtbaren Theile mit der der Amylacetateinheitslampe und berechnet man für beide Lichtquellen den *gesamten* zu ihrer Unterhaltung nöthigen Energieverbrauch (bei der Amylacetatlampe verwendet man am besten die E. Wiedemann'schen oder die Tumlirz'schen Zahlen für die Gesamtstrahlung), so findet man, dass diese „Hochfrequenzlampe“ ca. 1500 bis 2000 mal weniger Gesamtenergie zu ihrer Unterhaltung erfordert, als die genannte Einheitslampe. Der „Nutzeffect“ ist hier also ein sehr grosser.

Wenn man demnach vor allem eine gute Oekonomie als ein Haupterforderniss der „Lampe der Zukunft“ betrachtet, so dürfte eine Lampe von der hier beschriebenen Beschaffenheit diesem Ziele nach dieser Richtung schon ziemlich nahe kommen. Einer praktischen Verwerthung derartiger Anordnungen stellt sich zunächst noch die Schwierigkeit entgegen, dass sich die zu verwendenden Hochfrequenzströme nicht fernleiten lassen, da schon ein geradliniges, einfaches Kupferkabel vermöge seiner Selbstinduction dem Ausgleiche so rascher Wechselströme ungeheure inductive Widerstände entgegensetzt. Indessen brauchte man nur die Transformation auf den Hochfrequenzstrom erst unmittelbar vor der Lampe vorzunehmen, um auch diese Schwierigkeit zu überwinden. Da nur Condensatoren von sehr kleiner Capacität und geringe Inductanzen erforderlich sind, könnte man einen einfachen und sehr compendiösen Apparat von der Art des oben beschriebenen leicht mit der Lampe selbst vereinigen; es ist hier aber nicht der Ort, auf diese Frage näher einzugehen.

Bei allen Anordnungen, welche nicht den oben angegebenen Bedingungen entsprechen, namentlich bei solchen, welche nicht eine hinreichende Symmetrie darbieten, ist die Oekonomie eine weit geringere.

Erlangen, Phys. Inst. der Univ., März 1894.

12. Messungen mit Strahlen electricischer Kraft (Prisma und Beugungsgitter); von L. Zehnder.

1. Hertz hat für seine zwei Meter hohen parabolischen Blechspiegel zum Nachweise der Brechung ein grosses Prisma von 1,5 m Höhe aus sogenanntem Hartpech, einer asphaltartigen Masse ausgeführt¹⁾; für den von mir in einer früheren Arbeit beschriebenen Drahtspiegel²⁾ musste aber die Brechung schon mit einem halb so hohen Prisma nachweisbar sein. Ich liess also drei prismatische Holzkasten von je 120/120/60 cm Dreieckskantenlängen und 22 cm Höhe (Lichtmaasse), bei welchen alle Metalltheile (Nägel, Schrauben) vermieden waren, mit Traversasphalt ausfüllen, dem nach den Angaben des Asphaltteurs $3\frac{1}{3}$ Proc. Epuré zur Vergrösserung seiner Festigkeit beigemischt wurden, stellte die drei Kasten auf einander und erhielt dadurch ein Prisma von etwa 70 cm Höhe.³⁾ Wurde dieses Prisma rings mit Metallschirmen umgeben, welche jede neben dem Prisma sich ausbreitende directe Wirkung des primären auf den secundären Leiter abschnitten, so lenkte dasselbe in der Minimalstellung den nach Hertz erzeugten Strahl electricischer Kraft um $30-40^\circ$ ab; die Intensität des Strahles war aber nach seinem Hindurchtreten durch das Prisma ziemlich stark vermindert. Dieser gebrochene Strahl liess sich noch weiter behandeln: reflectiren durch ein Drahtgitter, durch einen in seine Mittellinie sich stellenden Menschen etc. Entfernte ich der Reihe nach die einzelnen Metallschirme, so wurde dadurch der Ablenkungswinkel des gebrochenen Strahles stark beeinflusst. Insbesondere zeigte sich sofort eine directe Fortpflanzung des Strahles, am Prisma vorbei, nach der Richtung der Parabelaxe des Primärspiegels hin, sobald die über und unter dem Prisma befindlichen Schirme entfernt worden

1) Hertz, Wied. Ann. 36. p. 779. 1889.

2) Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 54. 1894.

3) Die Dichte des Traversasphalts beträgt etwa 2,0—2,2 und ist vermuthlich wesentlich grösser als diejenige des Hartpechs.

waren, obwohl mein Prisma gleiche Höhe mit meinem Primärspiegel erhalten hatte. Ganz ohne Schirme konnte ich bei dieser Versuchsanordnung den abgelenkten Strahl überhaupt mit meinen Entladungsröhren nicht mehr nachweisen.

2. Es ergab sich ferner eine starke Abhängigkeit des Ablenkungswinkels von dem Aufstellungsorte der beiden 2 m hohen 1 m breiten Planspiegel, welche ich zu beiden Seiten des Prismas als Schirme verwendete. Wie Hertz beobachtete ich im allgemeinen nach der Methode der Minimalablenkung, stellte den einen Schirm S_1 (Fig. 1)

neben die brechende Kante des Prismas, den anderen Schirm S_2 neben die Rückfläche desselben. Nun bewegte ich den mit seiner Oeffnung stets gegen die Prismenmitte gerichteten Secundärspiegel längs eines Kreisbogens hin, der um die Prismenmitte als Centrum beschrieben war,

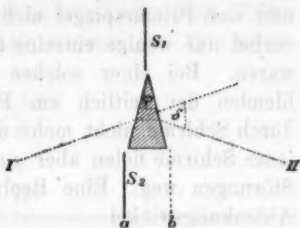


Fig. 1.

merkte mir auf jenem Kreisbogen die Stellen an, auf welchen meine Entladungsröhre beim Hineinschieben des Secundärspiegels von aussen gegen die Mitte des Strahles hin continuirlich hell zu leuchten anfang, und zwar schob ich den Spiegel abwechselungsweise von der einen und von der anderen Seite her gegen die Strahlmitte hin. So erhielt ich Grenzwerte, zwischen welchen die gesuchte Strahlmittellinie eingeschlossen war, und der Mittelwerth aus zwei aufeinander folgenden zu beiden Seiten des Strahles beobachteten Grenzwerten ergab mir jeweilen einen Ablenkungswinkel. Stand nun S_2 bei a (in der Fig. 1 ausgezogen gezeichnet), so erhielt ich Ablenkungswinkel: $\delta_1 = 31,6^\circ$; $30,9$; $31,8$; $30,7$, während sich bei b (punktirt) andere Werthe: $\delta_2 = 40,1$; $39,7$ ergaben, wobei jeder von diesen Werthen ein Mittelwerth aus 15 Ablenkungswinkeln ist. Jenen Unterschieden der Ablenkungswinkel δ_1 und δ_2 entspräche eine Aenderung des Brechungsexponenten von nahezu 3 Einheiten der ersten Decimale; es müssen demzufolge viel zu starke Störungen in die genannten Versuche mit eingegangen sein.

3. Um ganz unabhängig von dem Einflusse jener Blech-

schirme zu sein, führte ich einige Beobachtungen nach der Meyerstein'schen Methode aus. Zu diesem Zwecke rückte ich meinen Primärdrachtspiegel direct an das Prisma heran, so dass der Strahl electricischer Kraft senkrecht in die eine Prismenfläche eintrat. Dabei liess ich indessen den einen Rand des Primärspiegels, dessen Oeffnung der Prismenseitenfläche genau gleich war, um beinahe 17 cm über die brechende Kante vorstehen, weil bei dieser Stellung vom Secundärspiegel aus an der Rückfläche des Prismas vorbei vom Primärleiter und vom Primärspiegel nichts mehr, an der brechenden Kante vorbei nur wenige einzelne Drähte des Primärspiegels zu sehen waren. Bei einer solchen Aufstellung schien mir ein Abblenden der seitlich am Prisma vorbeigehenden Wirkungen durch Schirme nicht mehr nöthig zu sein; mit dem Entfernen jener Schirme fielen aber auch die von denselben herrührenden Störungen weg. Eine Beobachtungsreihe ergab mir folgende Ablenkungswinkel:

Tabelle I.

$$\begin{aligned} \delta &= 37,4^\circ; 36,9; 37,9; 37,6; 37,2; 37,4; 36,7; 38,1; \\ &39,0; 36,8; 36,8; 38,4; 38,7; 38,6; 38,8. \\ \text{Mittel: } \delta_m &= 37,53. \end{aligned}$$

Den brechenden Winkel φ des Prismas bestimmte ich aus den Abmessungen der Holzkisten: $\varphi = 28,1^\circ$, also wird der Brechungsexponent:

$$n = \frac{\sin(\delta_m + \varphi)}{\sin \varphi} = 1,935.$$

4. Nach diesen Versuchen wandte ich mich wieder der Methode der *Minimalablenkung* zu, stellte aber die parabolischen Spiegel und das Prisma möglichst genau so auf, wie dies bei den Versuchen von Hertz selber geschehen ist.¹⁾ Auch bei dieser abgeänderten Anordnung liess sich dieselbe Abhängigkeit der beobachteten Ablenkungswinkel δ von dem Aufstellungsorte des Schirmes S_2 erkennen, wie zuvor. Nachträglich ausgeführte Versuche, auf die ich weiter unten (5.) eingehen werde, zeigten indessen, dass *ohne Prisma* eine Störung durch Aufleuchten der Entladungsröhre ausserhalb des directen (nach der Parabelaxe des Primärspiegels hin sich fortpflanzen-

1) Hertz, l. c. p. 780.

den) Strahles sich nur dann geltend machte, wenn der Schirm δ an der Stelle b (Fig. 1) sich befand, keine Störung, wenn derselbe in a aufgestellt wurde. Zwar mögen auch im letzteren Falle störende Wirkungen vorhanden gewesen sein; allein ich habe sie unter meinen Versuchsbedingungen nicht nachzuweisen vermocht. Demzufolge sind nur die der Schirmstellung a entsprechenden Ablenkungswinkel zur Berechnung des Brechungsexponenten zuzulassen, und derartige Beobachtungen habe ich nun in grösserer Anzahl ausgeführt, aus je 7 beobachteten Ablenkungswinkeln die folgenden Mittelwerthe δ_m (Tab. II) bestimmt und endlich aus diesen die zugehörigen Brechungsexponenten:

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(\delta_m + \varphi)}{\sin \frac{1}{2}\varphi}$$

berechnet:

Tabelle II.

$\delta_m = 28,71^\circ$	28,27	29,00	28,70	26,64	25,93	27,94	25,86	28,50
$n = 1,96$	1,94	1,96	1,96	1,89	1,87	1,93	1,87	1,95

wobei die fünf ersten Werthepaare aus Beobachtungen mit meinem Drahtspiegel, die vier letzten mit dem Hertz'schen Blechspiegel als Primärspiegel abgeleitet worden sind. Als Mittel aus den fünf ersten Werthen ergibt sich: $n = 1,940$, aus allen neun Werthen: $n = 1,926$. Vergleichen wir diese Mittelwerthe mit dem oben nach der Meyerstein'schen Methode gefundenen Mittelwerth $n = 1,935$, so darf wohl aus der Uebereinstimmung der Ergebnisse der Schluss gezogen werden, bei der hier benutzten Anordnung der Schirme haben diese die Resultate der nach der Methode der Minimalablenkung ausgeführten Versuche nicht mehr wesentlich gestört. Es wird demnach der Brechungsexponent des verwendeten *Asphalts* für Strahlen electrischer Kraft, welche einer Wellenlänge von etwa 70 cm entsprechen, annähernd gleich 1,93 gesetzt werden müssen. — Hertz hat 1,69 als Brechungsexponenten für sein *Hartpechprisma* gefunden ¹⁾, einem Ablenkungswinkel $\delta = 22^\circ$ entsprechend. Ob damals die seitlich vom Prisma angeordneten Blechschirme einen Einfluss auf die Hertz'schen Beobach-

1) Hertz, l. c. p. 781.

tungen haben konnten, lässt sich jetzt nicht mehr beurtheilen, weil in der betreffenden Abhandlung nicht genauer angegeben ist, wo die Schirme aufgestellt waren; auch von den in 1. erwähnten *über* und *unter* dem Prisma angeordneten Schirmen hat Hertz nichts gesagt.

5. Nachdem das Prisma aus der Umgebung seiner Schirme herausgenommen war, untersuchte ich, ob etwa *die Schirme allein* eine Ablenkung des Strahles electricischer Kraft erkennen liessen, und in der That fand ich, wie schon oben bemerkt, dass bei der betreffenden Aufstellung der Schirme zwar keine solche Ablenkung des Strahles nachzuweisen war, wenn der Schirm S_2 die Lage a (Fig. 1) inne hatte; befand sich aber dieser Schirm in b , so ergab sich — ausser der nach Entfernung des Prismas stark hervortretenden *direct* sich fortpflanzenden Wirkung — eine sehr deutliche Ablenkung. Als Ablenkungswinkel fand ich $\delta = 54^\circ$; ich änderte dann die gegenseitige Lage der Schirme, bestimmte jedesmal den zugehörigen Ablenkungswinkel, und überzeugte mich durch solche Versuche, dass ich es mit einer Beugungserscheinung zu thun hatte, derzufolge bei gewissen Aufstellungen der beiden Schirme deutliche gebeugte Strahlen sich erkennen liessen. Nun improvisirte ich mittels einiger Bleche ein *Beugungsgitter*, und als auch dabei das erwartete Resultat sich zeigte, stellte ich ein wirksameres Beugungsgitter zusammen, indem ich drei 0,05 cm dicke Zinkblechstreifen s (Fig. 2) von 200 cm Länge

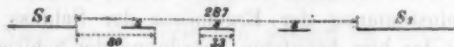


Fig. 2.

und etwa 33 cm Breite zwischen den beiden bisher als Schirme verwendeten Planspiegeln S_1 und S_2 so aufhängte, dass alle Bleche in einer Ebene sich befanden und dass die Gitterbreite $b = 80$ cm betrug. Das Gitter stellte ich senkrecht zu dem aus dem Primärblechspiegel austretenden Strahl electricischer Kraft und erhielt nun mit demselben nach dem bei den Brechungsversuchen beschriebenen Beobachtungsverfahren mittels des Secundärblechspiegels die fünf ersten Ablenkungswinkel δ_n (Mittelwerthe aus je 7 Einzelbeobachtungen) der folgenden Tabelle III:

Tabelle III.

$\delta_m = 59,34^\circ$	60,10	56,39	61,24	62,37	61,21	61,40
$\lambda = 68,9 \text{ cm}$	69,2	66,7	70,0	70,9	70,0	70,1

Aus diesen mittleren Ablenkungswinkeln δ_m berechnete ich die zugehörige Wellenlänge: $\lambda = b \sin \delta_m$.

Die Werthe der Tabelle III sind bei verschiedenen Aufhängungen unter Vertauschung der nicht ganz gleich breiten und nicht völlig ebenen Blechstreifen s erhalten und stimmen infolgedessen weniger gut unter einander überein, als die je einen solchen Mittelwerth liefernden 7 Einzelbeobachtungen.¹⁾ Doch kommt das Gesamtmittel $\lambda_m = 69,40 \text{ cm}$ den nach der Boltzmann'schen Methode bestimmten Wellenlängen ziemlich nahe, so dass in der That die beschriebene Vorrichtung ein Beugungsgitter für Strahlen electrischer Kraft darstellt, deren Wellenlänge ungefähr 70 cm beträgt.

Rückte ich die Schirme S_1 und S_2 um $b = 80 \text{ cm}$ näher aneinander und verwendete nur noch zwei Gitterstäbe, so erhielt ich ähnliche Werthe wie mit drei

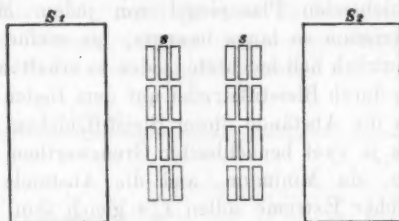


Fig. 3.

Gitterstäben: die beiden letzten Werthepaare der Tab. III sind der Beleg dafür. Die dabei zur Verwendung gekommenen Gitterstäbe s waren indessen nicht, wie oben bemerkt, lange schmale Blechtafeln; vielmehr zerschnitt ich eine solche Blechtafel in 24 Streifen von 8,5 cm Breite, welche Blechstreifen annähernd die Länge der gemessenen halben Wellenlänge, nämlich $33\frac{1}{3} \text{ cm}$, erhielten, und welche ich hier der Kürze halber „Resonatoren“ nennen will, weil sie in Resonanz mit dem Primärleiter stehen.²⁾ Nun hängte ich gemäss Fig. 3 diese einzelnen Resonatoren in Reihen so neben einander, dass je 12 derselben zusammengenommen einem Gitterstabe s entsprachen, und mit diesem Gitter, welches

1) Vgl. die Einzelwerthe der Tabelle I.

2) Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 731. 1893.

selbst wieder in Resonanz mit dem Primärleiter stand, erhielt ich nach meiner Ansicht reinere und stärkere Wirkungen.

6. Weil ich bei den Brechungsversuchen einen starken Einfluss in der Nähe stehender Leiter, in Folge der durch dieselben hervorgerufenen Beugungserscheinungen, erkannt hatte, führte ich nach der Boltzmann'schen Methode¹⁾ noch einige sorgfältigere Wellenlängenmessungen aus, nachdem ich alle im Beobachtungsraume vorhandenen überflüssigen Leiter so gut als es möglich war entfernt hatte. Das Beobachtungsverfahren war dem bei der Brechung beschriebenen ähnlich: Zuerst suchte ich die Minima durch vorläufige Bestimmungen auf und bezeichnete diejenigen Stellungen des verschobenen Planspiegels, welche solche Minima erkennen liessen, auf dem Boden durch Kreidestriche; sodann schloss ich jedes einzelne Maximum dadurch in Grenzen ein, dass ich den zu verschiebenden Planspiegel von jedem Minimum gegen jedes Maximum so lange bewegte, bis meine Entladungsröhre continuirlich hell leuchtete; jeden so erhaltenen Grenzwert merkte ich durch Bleistiftstriche auf dem Boden an, und zuletzt mass ich die Abstände dieser Bleistiftzeichen aus. Die Mittelwerthe aus je zwei benachbarten Grenzwerten ergeben ein Maximum bez. ein Minimum, und die Abstände zweier benachbarter solcher Extreme sollen $\lambda/4$ gleich sein. Diese letzteren Abstände ergaben sich bei einer guten Beobachtungsreihe, bei welcher sich 13 Minima gefunden hatten, wie folgt:

Tabelle IV.

15,8;	18,0;	16,8;	17,8;	17,1;	15,5;	16,8;	17,4;	15,8;	17,5;
18,0;	15,4;	15,4;	17,8;	17,7;	16,5;	18,0;	17,0;	16,8;	16,6;
			15,2;	16,6;	15,1;	16,9;	17,7.		

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet ergibt sich der Mittelwerth aus allen diesen Beobachtungen:

$$\frac{\lambda}{4} = 16,76 \pm 0,19.$$

Von mehreren ähnlichen Beobachtungsreihen, welche ich bei verschiedenen Primärfunkenlängen angestellt habe, will ich in der folgenden Tab. V die so gefundenen Mittelwerthe zusammenstellen. Die Primärfunkenlänge variierte ich von einem

1) Vgl. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 550. 1893.

grössten Werthe an, bei welchem zum ersten Male die Interferenzerscheinungen auftraten, bis zu dem kleinsten solchen Werthe, nämlich von etwa 1,2 bis 0,15 cm, ohne indessen einen wesentlichen Einfluss der *Primärfunkenlängen* auf die Interferenzerscheinungen, insbesondere auf die Wellenlängen¹⁾, aus meinen Beobachtungen herauslesen zu wollen. Dagegen kann man aus diesen Beobachtungen auf etwas ungleiche Wellenlängen der im Primärleiter zu Stande kommenden einzelnen electrischen Schwingungen zu schliessen geneigt sein. Um einen solchen Einfluss hervortreten zu lassen, habe ich die Mittelwerthe der Wellenlängen λ nicht nur aus *allen* zu einer Beobachtungsreihe gehörenden Werthen, sondern auch aus einer *kleineren Zahl* derselben, geringeren Gangunterschieden entsprechend, berechnet. In den ersten Columnen der nebenstehenden Tab. V steht jeweilen die Anzahl z der zur Berechnung herangezogenen Ablesungen je einer Beobachtungsreihe, in der zweiten Columne der aus den entsprechenden Ablesungen berechnete Mittelwerth der Wellenlänge λ :

Tabelle V.

z	λ	z	λ	z	λ	z	λ	z	λ	z	λ
26	66,86	26	67,30	14	67,36	24	66,47	26	67,28	22	67,41
12	67,57	12	67,31	12	67,23	12	66,48	12	69,16	12	67,65
8	68,37	8	70,05	6	67,94	9	68,04	8	69,00	8	68,25
26	67,02	22	67,15	26	67,04	12	68,88	26	67,42	24	67,62
12	67,75	12	67,43	12	67,59	8	69,63	12	67,73	12	68,45
8	67,60	8	67,83	8	67,79	6	70,16	8	67,95	8	68,44

Bei den kleinen Gangunterschieden, 8 bez. 6 Ablesungen entsprechend, erhält man in der That grössere Wellenlängen, als bei den grössten in der betreffenden Beobachtungsreihe zur Geltung gekommenen Gangunterschieden, wie aus allen Beobachtungsreihen deutlich hervorgeht. Indessen werden, wegen der bekanntlich recht grossen Unregelmässigkeit der Hertz'schen Primärfunken, trotz der Möglichkeit, in jedem Augenblicke recht scharf einzustellen, doch die mittleren Fehler der Resultate ziemlich gross, nämlich $\pm 0,76$ für die beste, und $\pm 1,56$ für die schlechteste der oben in Tab. V mitgetheilten

1) Vgl. Klemenčič und Czermak, Wied. Ann. 50. p. 174. 1893.

ganzen Beobachtungsreihen (26 bis 12 einzelnen Ablesungen entsprechend), während die mittleren Fehler für die aus den gewählten Unterabtheilungen jener Beobachtungsreihen berechneten Resultate noch grösser ausfallen würden.

Dass die Wellenlängenmittel um so mehr zunehmen, je geringere Gangunterschiede zur Berechnung derselben zugelassen werden, entspricht den Resultaten der Versuche mit den Beugungsgittern, bei welchen ein Gangunterschied von nur einer Wellenlänge in Betracht kommen konnte. Aus der oben mitgetheilten Tab. V erhält man nämlich folgende drei Mittelwerthe, den grössten, mittleren, kleinsten Gangunterschieden entsprechend:

Tabelle VI.

$x_m = 23$	12	3	1
$\lambda_m = 67,32$	67,75	68,45	69,40

Der zuletzt in die Tab. VI eingetragene durch Beugungsversuche erhaltene Mittelwerth: $\lambda_m = 69,40$ passt gut zu den drei aus den Boltzmann'schen Interferenzversuchen berechneten Werthen. Die Unterschiede der erhaltenen Zahlen sind für einen und denselben Secundärleiter, welcher vorzugsweise auf eine bestimmte Wellenlänge anspricht, auffällig genug.

7. Ganz verschiedene Wellenlängen erhält man nach den Hrn. Klemenčič und Czermak¹⁾ mittels der Boltzmann'schen Anordnung, wenn man Secundärleiter von verschiedener Länge in Anwendung bringt. Mit zwei Secundärleiterhälften von je 50 cm Länge erhielt ich schon gar keine Interferenzen mehr; dagegen ergaben mir die folgenden, verschieden langen Secundärleiter von je 5 cm Breite (und 0,05 cm Dicke) nach dem früher erwähnten Beobachtungsverfahren²⁾ jeweilen mehrere Maxima, aus denen sich die verschiedenen Wellenlängen berechnen liessen. In der Tab. VII stehen in der ersten Columnne die Längen der Secundärleiterhälften II, in der zweiten die aufgefundenen Maxima, in der dritten die daraus berechneten Wellenlängen λ .

1) Klemenčič und Czermak, l. c.

2) Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 41. 1894.

Tabelle VII.

II	Maxima					λ	λ_m
16,5	0	54,1	112,2	162,2		54,57	
	0	52,1	101,7	161,1		53,70	
	0	55,0	104,7	152,1		50,70	52,82
	C 0	—	—	—		—	
23,0	0	35,8	67,2	102,3	134,0 167,8 197,6	65,87	
	0	29,3	64,8	98,2	131,0 161,5 193,0	64,33	
	0	37,3	67,6	104,0	135,3 166,0 199,6	66,53	65,58
	C 0	34,0	65,3	100,7	130,4 161,0 192,7	64,23	
27,0	0	38,0	73,8	113,4	146,3 179,1 —	71,64	
	0	32,4	66,0	101,6	135,1 171,9 209,9	69,97	
	0	38,5	77,7	112,0	145,9 180,8 215,8	71,93	71,18
	C 0	40,6	72,5	109,4	142,4 177,2 208,4	69,47	
31,8	0	42,8	79,7	116,2	153,8 198,5	79,40	
	0	36,1	62,5	106,7	150,8 200,5	80,20	
	0	40,9	77,2	115,6	152,4 189,6	75,84	78,48
	C 0	35,7	74,9	106,1	144,3 182,8	73,12	
38,2	0	42,8	80,3	120,0	161,1 198,7	79,48	
	0	37,7	70,2	118,2	149,3 193,9	77,56	
	0	39,7	83,8	123,0	165,3 199,5	79,80	78,95
	C 0	39,4	80,2	118,2	— —	78,80	

Mit jedem Secundärleiter führte ich je drei Beobachtungsreihen aus und bestimmte aus denselben die in der vierten Columnne stehenden Gesamtmittel λ_m . Weil aber bei solchen Versuchen möglicherweise manche Einflüsse störend einwirken konnten, so z. B. die nach dem Putzen des Primärleiters mit der Zeit zunehmende Corrosion desselben, ferner die Temperaturänderungen des Primärleiters während seines Functionirens etc., machte ich zur Controle einige Tage später in umgekehrter Reihenfolge, das heisst mit dem längsten beginnend, noch mit jedem Secundärleiter eine vierte Beobachtungsreihe, die ich in die Tabelle mit aufgenommen und mit C bezeichnet habe; aus ähnlichen Gründen hatte ich bei jenen erstgenannten Beobachtungsreihen die Maxima so ermittelt, dass ich bald von den kleinsten Gangunterschieden anfangend zu grossen fortschritt, bald in umgekehrtem Sinne den beweglichen Planspiegel verschob.

Dass die so erhaltenen Wellenlängen mit den Secundärleiterlängen in entsprechender Weise variiren, geht aus der dritten und vierten Columnne der Tab. VII auf den ersten Blick

hervor. Auch die Controlversuche lassen dieselbe Veränderlichkeit der erhaltenen Wellenlänge erkennen; die diesen Versuchen entsprechenden Wellenlängen sind indessen stets kleiner als die betreffenden λ_m der vierten Columnne. Welches die Hauptursache einer solchen Verschiedenheit der zu verschiedenen Zeiten mit denselben Apparaten erhaltenen Wellenlängen ist, habe ich bis dahin noch nicht zu ergründen gesucht. — Bei dem kürzesten Secundärleiter liess sich jeweilen nur jedes zweite Maximum nachweisen, und der entsprechende Controlversuch ergab bei der betreffenden Spiegelstellung gar keine Maxima mehr. Die mit den beiden längsten Secundärleitern erhaltenen Wellenlängen unterscheiden sich kaum von einander. Uebrigens ist zu bemerken, dass bei diesen Versuchen die beiden reflectirenden Planspiegel bis auf einen Abstand von 3 Metern an die Hohlspiegel herangeschoben worden waren, weil erst bei diesen verstärkten Wirkungen mit den verschiedenen hier verwendeten Secundärleitern sich Interferenzen mittels meiner Entladungsröhren erkennen liessen; wegen dieser starken Annäherung war es auch bei dem in Resonanz mit dem Primärleiter stehenden Secundärleiter (27 cm) nicht möglich, sehr viele Maxima bei diesen Versuchen zu erhalten.

8. Der ganze Verlauf der oben mitgetheilten mit verschiedenen langen Secundärleitern ausgeführten Beobachtungsreihen macht auf mich den Eindruck, als wären in den zu den Secundärleitern gelangenden Strahlen electricischer Kraft verschiedene Wellenbewegungen von etwas verschiedener Wellenlänge vorhanden. Noch auffälliger als nach der dort in Anwendung gebrachten Methode scheint mir indessen der Beweis, dass aus dem Primärspiegel Wellenbewegungen verschiedener Wellenlänge ausgesandt werden, mit Hülfe des *Beugungsgitters* erbracht werden zu können.¹⁾ Denn tritt aus dem Primärspiegel ein Strahl electricischer Kraft aus, welchem nur eine einzige Wellenlänge zukommt, so pflanzt sich der durch mein Gitter gebeugte Strahl nur nach einer Richtung fort und in dieser Richtung müssen alle Secundärleiter am besten ansprechen, wenn sie letzteres überhaupt thun. Mit allen

1) Auch das Asphaltprisma lässt vielleicht für die electricischen Strahlen verschiedener Wellenlänge verschiedene Ablenkungswinkel erkennen.

Secundärleitern erhält man also durch Beugung denselben Ablenkungswinkel. Gehen dagegen vom Primärspiegel Wellenbewegungen verschiedener Wellenlängen aus, so wird der Strahl nach der Beugung sich ausbreiten, man erhält ein mehr oder weniger grosses „electrisches Spectrum“. Um diese Frage definitiv zu entscheiden, habe ich nach der oben p. 166 beschriebenen Methode mit den fünf verschieden langen Secundärleitern Beugungsversuche ausgeführt, in je drei Beobachtungsreihen für dieselben jedesmal sieben Ablenkungswinkel bestimmt und aus deren Mittelwerthen die zugehörigen Wellenlängen berechnet. In der Tab. VIII sind in den ersten Columnen diese Mittelwerthe δ_m der Ablenkungswinkel angegeben; über jedem solchen Werthe steht in Klammern der Bereich, in welchem die gefundenen sieben Ablenkungswinkel schwankten, das heisst die Differenz zwischen dem Maximal- und dem Minimalwerthe derselben. (In dieser Bezeichnungsweise würde also der unter 3. mitgetheilten Beobachtungsreihe der Bereich (2,3) zukommen).

Tabelle VIII.

88,2		81,8		27,0		23,0		16,5	
δ_m	λ_m	δ_m	λ_m	δ_m	λ_m	δ_m	λ_m	δ_m	λ_m
(4,6)		(4,1)		(1,4)		(2,6)			
68,56	74,46	65,71	72,91	62,44	70,92	58,50	68,26	—	—
(1,3)		(6,3)		(0,7)		(0,7)			
66,13	73,15	64,51	72,21	62,46	70,93	57,91	67,77	—	—
(2,0)		(4,5)		(2,1)		(2,2)			
64,54	72,22	63,79	71,78	62,57	71,00	57,79	67,68	—	—
		(3,6)		(3,9)		(2,3)			
		63,47	71,58	59,99	69,27	57,64	67,57	—	—
		(2,2)		(4,5)		(2,1)			
	[73,27]	62,04	70,66	61,00	69,97	56,16	66,45	—	—
		(2,4)		(3,5)		(1,8)			
		63,20	71,41	61,10	70,03	56,47	66,69	—	—
Mittel	73,28	—	71,76	—	70,35	—	67,40	—	—

In den zweiten Columnen stehen die daraus berechneten Wellenlängen. Aus den unter 7 angegebenen Gründen führte ich sodann in umgekehrter Reihenfolge der Secundärleiter mit jedem derselben zur Controle noch drei weitere Beobachtungsreihen aus, deren Resultate gleichfalls in die Tab. VIII auf-

genommen sind. Auf die letzte Zeile der Tabelle habe ich die Gesamtmittelwerthe der Wellenlängen gesetzt, wie sie den betreffenden Ablenkungswinkeln entsprechen würden.

Dass in der von meinem Primärblechspiegel ausgehenden electrischen Wellenbewegung verschiedene Wellenlängen vertreten sind, geht aus den hier mitgetheilten Versuchen mit Sicherheit hervor: die längeren Secundärleiter ergeben grössere Ablenkungswinkel als die kürzeren. Mit dem kürzesten Secundärleiter (16,5 cm) liess sich gar kein bestimmter Ablenkungswinkel für den gebeugten Strahl nachweisen, insbesondere nicht mit meinen empfindlichsten Entladungsröhren, denn diese sprachen zwar, wenn sie empfindlich genug eingestellt waren, an, dann indessen vom unabgelenkten Strahl an bis über den ganzen gebeugten Strahl hin.¹⁾ Ziemlich unsichere Resultate ergab bei den Controlversuchen auch der längste Secundärleiter (38,2 cm). Doch konnte ich mit nicht zu empfindlichen Entladungsröhren einige mittlere Werthe der Maximalwirkung auf diesen längsten Secundärleiter erhalten, welche sich zu zwei Gruppen vereinigen liessen, Wellenlängen von 70,88 bez. 75,66 entsprechend; das Mittel dieser beiden Zahlen [73,27] stimmt zufälligerweise genau mit dem aus obenstehender Tabelle für den betreffenden Secundärleiter berechneten Mittelwerthe 73,28 überein. Bei den Controlbeobachtungen ergaben sich übrigens wiederum etwas kleinere Wellenlängen als zuvor.

Obwohl der kürzeste Secundärleiter gar nicht, der längste nicht mehr unter allen Umständen angesprochen hat, so wäre es doch nicht statthaft, aus diesen Versuchen zu folgern, dass nur Wellenbewegungen mit Wellenlängen von etwa 67,4 bis 73,3 cm aus meinem Primärspiegel ausgesandt werden; vielmehr kommen die *Intensitätsverhältnisse* wesentlich in Betracht und es könnten demzufolge noch Wellenbewegungen viel grösserer oder viel kleinerer Wellenlänge, aber geringerer Intensität, in dem betreffenden Strahl enthalten sein. Dennoch glaube ich nicht, dass der von den Hrn. Sarasin und de la Rive ausgesprochenen Ansicht entsprechend vom Primärleiter Strahlen electrischer Kraft aller Wellenlängen ausgesandt werden, auf

1) Vgl. das ähnlich abweichende Verhalten dieses Secundärleiters bei den Boltzmann'schen Interferenzversuchen unter 7.

welche überhaupt Secundärleiter noch ansprechen.¹⁾ Denn der Umfang des electricischen Spectrums scheint doch kein sehr grosser zu sein; er entspricht also wohl eher der von mir früher ausführlich auseinandergesetzten Annahme von Partialentladungen.²⁾ Sehr wünschenswerth wäre die Wiederholung der Versuche mit dem Beugungsgitter nach *anderen* Beobachtungsmethoden, welche für jeden Ablenkungswinkel quantitative Messungen auszuführen erlauben.

9. Anschliessend an die oben mitgetheilten Messungen möchte ich hier noch über einige weitere Beobachtungen berichten, welche ich in letzter Zeit mit Strahlen electricischer Kraft gemacht habe und welche wohl nicht ganz ohne Interesse sind. Bei solchen Versuchen lassen sich z. B. leicht noch weitere Interferenzerscheinungen nachweisen. Ich habe schon früher die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass der Secundärleiter nicht nur in der Focallinie seines parabolischen Spiegels, sondern noch an anderen Stellen *vor* dem Secundärspiegel anspricht, so nämlich, wie wenn der Secundärspiegel eine ebene reflectirende Wand wäre, vor welcher sich Knoten und Bäuche einer stehenden Wellenbewegung ausbilden.³⁾ Wird nun ein Blechstreifen von ungefähr 30 cm Höhe und 5—8 cm Breite in einen solchen vor dem parabolischen Spiegel befindlichen Bauch gebracht, so erlischt die Entladungsröhre und zeigt dadurch an, dass die electricischen Schwingungen im Secundärleiter durch jenen Blechstreifen bedeutend geschwächt werden, während die Entladungsröhre wieder aufleuchtet, wenn jener Streifen in einen Knoten gestellt wird. Bei den Brechungsversuchen habe ich z. B. ein unter 5. erwähntes und als Resonator bezeichnetes Zinkblech zwischen dem im Secundärspiegel befindlichen Secundärleiter und der Prismenfläche längs der Mittellinie des Strahls verschoben und an acht Stellen — die Focallinie des Secundärspiegels inbegriffen — Maxima, an den sieben zwischenliegenden Stellen Minima der Einwirkung

1) Sarasin und de la Rive, Arch. de Genève (3) 23. p. 113. 1890. (Résonance multiple).

2) Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 46. 1894.

3) Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 551. 1893.

dieses Resonators auf den Secundärleiter erhalten. Dabei zeigten die Abmessungen, dass die in solcher Weise bestimmten Maxima und Minima der Wirkung wiederum annähernd um Viertelwellenlängen von einander abstanden. Dieselben Erscheinungen fand ich bei der Boltzmann'schen Versuchsanordnung und zuletzt auch bei der einfachsten Gegenüberstellung der beiden parabolischen Spiegel nach Hertz, und zwar ergaben sich nicht nur vor dem secundären, sondern ebensowohl vor dem primären parabolischen Spiegel beim Verschieben jenes Resonators längs der Parabelaxe abwechselnd Verstärkungen und Schwächungen des Lichtes meiner Entladungsröhren.

Auf solchen gegenseitigen Inductionswirkungen mag wohl die Erscheinung beruhen, dass es, wie mir schon vor längerer Zeit aufgefallen war, nicht immer gleichgültig ist, wo sich der Mensch, welcher den Strahl electricischer Kraft abschneiden will, zwischen den beiden parabolischen Spiegeln hinstellt; derselbe muss vielmehr, wenn die Entladungsröhre sehr leicht anspricht¹⁾, ungefähr in einem der oben erwähnten Bäume vor dem betreffenden parabolischen Spiegel sich aufstellen. — Auch bei der Boltzmann'schen Anordnung, bei welcher Primär- und Secundärspiegel unmittelbar neben einander stehen, können störende Interferenzen sich geltend machen; wenigstens scheinen mir verschiedene Anzeichen dafür zu sprechen, dass dabei Inductionswirkungen vom primären auf den secundären Hohlspiegel, auch ohne reflectirende Wand²⁾, ausgeübt werden und dass schon bei einem *einzelnen* reflectirenden Planspiegel Interferenzwirkungen auf den Secundärleiter sich geltend machen, welche die Versuche bei gewissen Anordnungen derselben einigermaassen zu beeinflussen im Stande sind.

Bei Beobachtungen nach der Boltzmann'schen Versuchsanordnung war ich öfters im Stande, Interferenzen bei höheren Gangunterschieden als sonst zu erzielen bez. nachzuweisen, wenn ich die beiden Planspiegel unter stumpfem Winkel gegen einander statt parallel zu einander aufstellte, nämlich in dem Sinne geneigt, dass jeder einzelne Planspiegel mit den beiden

1) Ableitung derjenigen Hauptelectrode der Entladungsröhre, in deren unmittelbarer Nähe sich die Hertz'schen Funken bilden, zur Erde schien mir in vielen Fällen die Empfindlichkeit der Röhren zu vergrössern.

2) Vgl. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 730. 1893.

Verbindungslinien seines Mittelpunktes und der Primär- bez. Secundärleitermitte ungefähr gleiche Neigungswinkel bildete.

10. Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich den früher beschriebenen aus kleinen Resonatoren herzustellenden Primärspiegel¹⁾ nun wirklich ausgeführt habe, vermittels der oben erwähnten 24 Blechstreifen von 33/8 cm. Obgleich ich mich auf nur *eine* Reihe von solchen Blechstreifen und somit auf die halbe Höhe des dort beschriebenen Primärspiegels beschränkte, erhielt ich doch mit meinem Draht-Secundärspiegel²⁾ Wirkungen, welche so stark waren, dass ich mit meiner empfindlichen Entladungsröhre in 8 m Abstand dieselben noch nachzuweisen vermochte; grössere Abstände zu wählen gestattete die Ausdehnung des mir zur Verfügung stehenden Raumes nicht. Wurde ein Blechstreifen nach dem anderen von diesem Primärspiegel weggenommen, nur die mittelsten 6—10 Resonatoren beibehalten, so war dennoch die Fernwirkung eine sehr intensive, und erst bei Entfernung aller jener Blechstreifen nahm dieselbe stark ab. Bei diesen Versuchen befand sich mein Primärleiter in etwa 17 cm Abstand von den nächstliegenden Punkten der parabolischen Fläche, was möglicherweise von günstigem Einflusse gewesen sein mag, weil dieser Betrag annähernd einer Viertelwellenlänge gleichkommt.

Freiburg i. B., Physikal. Inst. d. Univ. Mai 1894.

1) Zehnder, Wied. Ann. 52. p. 54. 1894.

2) Ein Secundärspiegel aus etwa zwölf solchen Resonatoren, in zwei Reihen über einander, laut Fig. 10 b der früheren Arbeit (Wied. Ann. 52. p. 54. 1894), ergab gleichfalls sehr starke Wirksamkeit.

13. *Versuche zur Verminderung der Länge
electrischer Wellen am Lecher'schen Drahte;
von Wilhelm Donle.*

Für objective Demonstration electricischer Wellen steht wohl die von Lecher¹⁾ angegebene Versuchsanordnung, die Wellen längs zweier parallelen Drähte fortzuleiten und eine bewegliche Brücke so auf denselben zu verschieben, dass eine am Ende der Drähte quer übergelegte Geissler'sche Röhre ohne Electroden aufleuchtet, obenan, ist vielleicht sogar die einzig brauchbare. Die Wellen, welche man auf diese Weise mit den gewöhnlichen Erregern erhält, sind aber, wie die Durchsicht der verschiedenen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand von Lecher, Ebert und Wiedemann, Rubens, Cohn und Heerwagen und Anderen ergibt, von sehr beträchtlicher Länge, so dass dadurch eine unbequem ausge dehnte Aufstellungsanordnung bedingt ist, insbesondere dann, wenn mehr als zwei gleichzeitig überbrückbare Knotenstellen vorhanden sein sollen. Gerade für die Constatirung des periodischen Characters der ganzen Erscheinung ist es aber von besonderem Vortheile, auf dem Lecher'schen Drahte möglichst viele gleichzeitige Ueberbrückungen zu haben, welche die Knotenstellen der vorhandenen stehenden Wellenbewegung bezeichnen.

Arons²⁾ hat allerdings bereits eine äusserst elegante Anordnung für Demonstrationszwecke unter Benützung des Lecher'schen Drahtsystems, welches theilweise in eine luft-leer gemachte Glasröhre eingeschlossen ist, angegeben, wobei auch halbe Wellenlängen von etwa 50 cm zur Beobachtung gelangten. Es dürfte aber vielleicht nicht jedem möglich sein, sich eine für diese Versuche geeignete Röhre zu verschaffen. Seit geraumer Zeit schon hatte ich mir daher die Aufgabe gestellt, eine Versuchsanordnung zu treffen, welche mit einfachsten Hilfsmitteln am Lecher'schen Drahte kürzere Wellen

1) Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850 ff. 1890.

2) Arons, Wied. Ann. 45. p. 553. 1892.

zu erzeugen gestattet, so dass man nicht blos eine gedrängtere Aufstellung von wenigen Metern Länge treffen, sondern zugleich auch auf dieser kurzen Drahtstrecke mehrere gleichzeitig überbrückbare Knotenstellen erhalten kann.

Wenn es mir bisher auch nur geglückt ist, bis zu etwa 70 cm Entfernung der gleichzeitig auflegbaren Brücken herabzugelangen, so möchte ich doch die Veröffentlichung meiner bisherigen Versuche nicht mehr länger hinausschieben, da ich vielleicht auch mit dem bisher Erreichten manchem Fachgenossen, der die Hertz-Lecher'schen Versuche objectiv zu demonstrieren hat, einen Dienst erweisen kann und weitere Versuche mit vielleicht noch günstigeren Ergebnissen wegen meiner vielen Berufsgeschäfte sich zu lange hinausziehen würden.

Zur Erzeugung electrischer Wellen verwendete ich anfangs zur Orientirung über die einschlägigen Erscheinungen einen genau nach den Angaben von Hertz¹⁾ gebauten Erreger mit zwei Paar quadratischen Platten von 40 cm Seitenlänge, bin aber sehr bald wegen der mir viel günstiger erscheinenden Wirkungen zu den von Blondlot²⁾ angegebenen Erregern übergegangen. Letztere erachte ich auch aus einem anderen, rein äusserlichen Grunde für zweckmässiger, weil man dieselben, wie dies auch bei meinen Versuchen durchweg der Fall war, sich leichter selbst anfertigen kann.

Der Blondlot'sche Erreger besteht aus zwei, in geringer Entfernung einander gegenüber stehenden, quadratischen oder kreisförmigen, genügend steifen Metallblechen, an welche je ein halbkreisförmig oder zwei mal rechtwinklig gebogener dicker Metalldraht oder Messingrohr angelöthet ist. Die Enden der gebogenen Metalldrähte rundet man gut ab oder versieht sie mit Kugeln, zwischen denen eine kleine Funkenstrecke gelassen wird. Zufolge einer gütigen Mittheilung der Hrn. Prof. Dr. Grätz und Dr. Fomm über deren gegenwärtige Versuche, fertigte auch ich die Enden der Metalldrähte oder die Kugeln für die Funkenstrecke aus Aluminium, was sich wegen dessen geringeren Zerstäubungsvermögens in der That als äusserst

1) Hertz, Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. Abhdlg. 7. p. 116.

2) Blondlot, Beibl. 16. p. 451. 1892; auch Grätz, physik. Revue 1. p. 308. 1892.

vortheilhaft erwies. Es brauchte das Aufpoliren der Drahtenden oder Kugeln an der Funkenstrecke nur in grösseren Zeiträumen vorgenommen zu werden.

An den kreisförmig oder rechteckig gebogenen primären Entladungsdraht des durch die beiden Metallplatten gebildeten Condensators wird dann ein in einen Kautschukschlauch eingezogener oder sonst möglichst sorgfältig isolirter (sekundärer) Draht von etwa 1 mm Durchmesser so angebunden, dass er sich dem dicken Entladungsdrahte des Condensators möglichst nahe anschmiegt. In der Nähe der Funkenstrecke wird dieser sekundäre Draht rechtwinklig zur Fläche, die er umzieht, abgebogen, um mit seinen Enden an die Lecher'schen Drähte angeschlossen zu werden. In der Nähe der Funkenstrecke sind an den dicken Entladungsdraht des Condensators die Zuführungsdrähte vom Ruhmkorff'schen Inductorium angelöthet.

Wegen der äusserst günstigen Wirkung dieser Blondlot'schen Erreger und behufs Erreichung meines Zweckes stellte ich mir solche von verschiedenster Grösse her, deren Dimensionen weiter unten folgen sollen (vgl. p. 186). Denn da die Schwingungsdauer der Condensatorentladung nach der bekannten Beziehung $T = 2\pi \sqrt{L \cdot C}$ von Capacität C und Selbstinductionscoefficient L des Condensators und des Entladungsdrahtes abhängig ist, wird man zur Verringerung der Wellenlänge darauf bedacht sein müssen, die Grössen C und L möglichst zu verringern. Diese Bedingungen erfüllen auch cylindrische, aus zwei congruenten Theilen bestehende Erreger, welche sehr wirksam und äusserst leicht herzustellen sind. Jeder Theil hat einen 1—2 cm dicken Metalldraht als Kern und eine, durch kleine Stücke aufgeschobenen Gummischlauchs davon isolirte, den dicken Metalldraht ringsumgebende Metallröhre von nahezu gleicher Länge. Solche Erreger hat schon Stefan¹⁾ mit Erfolg benützt und die auf ihnen sich abspielenden electrischen Vorgänge des Näheren untersucht. Die massiven Drahtkerne lassen zwischen ihren abgerundeten oder mit Kugeln versehenen Enden eine kurze Funkenstrecke. Wie bei den von Hertz zu den Hohlspiegelversuchen angewendeten Erregern sind unmittelbar neben der Funkenstrecke die Zu-

1) Stefan, Wied. Ann. 41. p. 400 ff. 1890.

leitungen für den Ladungsstrom angelöthet; desgleichen sind an den der Funkenstrecke nahe liegenden Enden der cylindrischen Umhüllungsrohre Drähte angelöthet, welche an die Lecher'schen Drähte angeschlossen werden.

Mit den Enden der Lecher'schen Drähte verbindet man in unserem Falle zweckmässig die Platinösen einer kleinen Glühlampe mit gerissenem Kohlenfaden als Hilfsmittel zur Beobachtung der Wellen, wie dies von Bartoniek¹⁾ zuerst angegeben wurde. Kleine 2—4 Voltlampchen sind für diesen Zweck sehr gut verwendbar, nur wähle man solche Lämpchen, deren Oesen nicht zu nahe beisammen stehen, da sonst meistens die Funken zwischen den nahen Oesen in Luft überspringen und die verdünnte Luft der Lampe gar nicht oder nur sehr schwach zum Leuchten kommt.

Schliesst man nun Erreger mit geringen Dimensionen unmittelbar an die Enden der secundären Spule eines Ruhmkorff'schen Inductoriums an, so wird man durchgängig einen äusserst geringen Effect erzielen. Die Funken selbst sind dünn, bläulich, von einem zischenden Geräusch begleitet, und demnach nach den Beobachtungen der meisten Experimentatoren und meinen eigenen Erfahrungen nicht für das Auftreten oscillirender Entladungen geeignet (vgl. w. u.). Man erhält auch in der That entweder gar kein oder nur in nächster Nähe bemerkbares, äusserst schwaches Leuchten der Glühlampe. Bei Verwendung kräftiger Inductorien wird ausserdem leicht die Isolirung des Secundärdrabtes des Oscillators durchschlagen und die Ruhmkorffentladung gelangt direct in die Lecher'schen Drähte. Auch wenn zum Laden der kleinen Erreger entsprechende Ruhmkorff'sche Inductorien von kleinen Dimensionen gewählt werden, ist der Erfolg kaum ein anderer; keinesfalls ist die Electroluminescenz des Lämpchens genügend hell, um auf mehrere Meter Entfernung noch mit Leichtigkeit beobachtet zu werden.

Nun lieferte mein grösster Blondlot'scher Erreger (Erreger A) bei Ladung mit einem von vier Accumulatoren gespeisten Ruhmkorff'schen Inductorium grösserer Dimension mit Quecksilberunterbrecher und bei Anschluss seiner secundären

1) Bartoniek, Beibl. 14. p. 654. 1890.

dären Drahtleitung an die Lecher'schen Drähte so günstige Wirkungen, dass nicht nur die Lecher'schen Drähte auf ca. 2 m Länge, vom Ende an gerechnet, in eine bläuliche Glimmlichthülle eingeschlossen waren, sondern auch vom Draht aus nach allen Seiten stark leuchtende Funken ausstrahlten, so dass das Aussehen des Lecher'schen Drahtes am besten mit einer Cylinderbürste verglichen werden konnte, deren einzelne Borsten den vom Draht ausgehenden Funken entsprechen. Näherte man die Enden der Lecher'schen Drähte einander, so sprangen noch auf 2,5—3 cm Abstand fast ununterbrochen kräftige Funken über. Die ganze leuchtende Entladung an den Drähten wirkte überdies intensiv ozonisirend. Electrodenlose Röhren, gewöhnliche Glühlampen leuchteten in der Nähe der Drähte sofort auf. Die Entladung konnte mit Erfolg durch Crookes'sche und Puluj'sche Röhren gesendet werden und zeigte sich hier, wie Ebert und Wiedemann¹⁾ jüngst beschrieben haben, kein polarer Unterschied der Electroden; jede Electrode zeigte das Verhalten einer Kathode. Die sämtlichen, an meinem grossen Blondlot'schen Erreger wahrgenommenen Erscheinungen haben somit grosse Aehnlichkeit mit den durch Tesla'sche Inductionsspulen erhaltenen, stehen ihnen wohl nur an Intensität nach, so dass ich vermuthete, dass die Verwendung des Inductionsstromes einer Tesla'schen Spule für die Erregung von Oscillatoren besonders günstig sein muss. Leider konnte ich diesbezügliche Versuche wegen Mangels an Zeit bisher nicht ausführen.

Der ganzen Art der Erzeugung nach ist diese Electroluminescenz der Drähte eine oscillirende mit rund 10 Millionen Wechseln in der Secunde, denn es wird der Secundärdraht des Erregers infolge der Funkenentladung seines Condensators von electrischen Oscillationen mit rasch abnehmender Amplitude durchzuckt, die in Intervallen von 10^{-7} Secunden erfolgen müssen. Jede solche Oscillation wird dann wegen ihrer beträchtlichen Intensität in der Primärleitung eines kleineren Erregers zu einer oscillatorischen Entladung Veranlassung geben können, deren Periode aber bedeutend geringer ist als die der erregenden Oscillation, es verlaufen also zwischen jeder Oscillation von grosser Periode am grossen Erreger mehrere

1) Ebert und Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 33. 1893.

Schwingungen von abnehmender Amplitude und von kurzer Zeitdauer am kleinen Oscillator. Da infolgedessen die kurzen Schwingungen in viel rascherer Aufeinanderfolge neu erregt werden, als bei directer Ladung des kleinen Erregers mit einem Ruhmkorff'schen Induktorium, muss der Erfolg der sein, dass die am Ende der Lecher'schen Drähte angehängte kleine Glühlampe mit gleichmässigerer Intensität und andauernder aufleuchtet, als wenn das Leuchten durch die relativ in sehr grossen Intervallen aufeinander folgenden Unterbrechungen des Stromes am Ruhmkorff'schen Inductorium veranlasst wird.

Der Versuch bestätigt in der That diese Ueberlegung, so dass bei Ladung der Primärleitung der kleinen Erreger mit dem oscillatorischen Strom des grossen Erregers die Glühlampen in den allermeisten Fällen fortdauernd mit nahezu gleichförmiger Intensität leuchten. Dann und wann tritt allerdings auch hier der Fall ein, dass das Aufleuchten der Glühlampen nur in grösseren Unterbrechungen erfolgt, trotz nahezu continuirlichen Funkenübergangs im kleinen Oscillator. Dann liegt aber wahrscheinlich der Fall vor, dass nur recht intensive, nur in grösseren Zwischenräumen einsetzende Entladungsfunken des kleinen Erregers auch genügend hohe Potentialschwankungen am Ende der Lecher'schen Drähte erzeugen, die die verdünnte Luft in der Glühlampe zur Electroluminescenz anregen.

Trotz dieser auf den ersten Anblick wegen der unvermeidlichen Electricitätsverluste unrationell erscheinenden Erregung der kleinen Oscillatoren erhält man fast durchgängig so äusserst helles Leuchten der Glühlämpchen, verstärkt durch die hellgrüne Fluorescenz der Glaskugel der Lampe, dass man das Licht noch auf 8—10 m bequem wahrnehmen kann. Für die günstigen Verhältnisse bei dieser Versuchsanordnung mag auch die Bemerkung Zeugniß ablegen, dass die einander genäherten Enden der Lecher'schen Drähte noch 2—3 mm lange Funken geben und dass vielfach, wenn die in die kleinen Glühlampen eingeschmolzenen Platindrähte einander ziemlich nahe stehen, ein Funkspiel zwischen diesen in gewöhnlicher Luft eintritt, begleitet von nur schwacher Electroluminescenz der verdünnten Luft in der Lampe.

Bemerkenswerth ist auch, dass sich vielfach eine kaum

nennenswerthe Verminderung der Leuchtkraft der Lämpchen ergibt, wenn der oscillatorische Secundärstrom des grossen Erregers zunächst der Primärleitung eines zweiten mittelgrossen Erregers zugeführt wird, um hier eine oscillirende Funkenentladung zu veranlassen, und der in der Secundärleitung dieses zweiten Erregers erzeugte rascher oscillirende Strom endlich erst der Primärleitung des kleinen Erregers zugeführt wird, so dass man also drei hintereinander geschaltete Erreger hat, deren erster grösster vom Ruhmkorff'schen Inductorium geladen wird, deren dritter aber erst die kurzen electricischen Wellen in die Lecher'schen Drähte abgiebt. Man hat so eine Anordnung, die derjenigen zur Erzeugung der sogenannten Inductionsströme höherer Ordnung in gewisser Hinsicht entspricht.

Die von mir getroffene Aufstellung ist im Princip übereinstimmend mit derjenigen, welche Töpler¹⁾ zur Erzielung kurzer Wellen beschrieben hat. Der von ihm verwendete Doppelcondensator, dessen eines Plattenpaar mit den Polen der Electricitätsquelle, dessen anderes mit den beiden Hälften des primären Oscillators in Verbindung steht, entspricht vollkommen dem von mir zur Erzeugung rasch wechselnder Ladungen des eigentlichen Oscillators verwendeten grossen Blondlot'schen Erreger. Auch Töpler²⁾ findet, dass trotz dieser scheinbar unzweckmässigen mehrfachen Uebertragung der electricischen Energie von der Electricitätsquelle auf den Oscillator die Wirkung keine ungünstige, sondern insbesondere bei Oscillatoren von kleinen Dimensionen eine geradezu vorzügliche ist.

Trotz der Aehnlichkeit meiner Anordnung mit der Töpler'schen liessen sich aber die von Töpler angegebenen Merkmale für besonders wirksame Funken der kleineren Oscillatoren nicht constatiren, vielmehr fand ich für meine Versuche besonders günstig scharf knallende, weiss glänzende Funken, wie sie von der Mehrzahl der Beobachter als Bedingung für ein Zustandekommen oscillirender Entladungen angegeben werden. Trotz der Kleinheit der Oscillatoren erhält man unter Ein-

1) Töpler, Wied. Ann. 46. p. 309. 1892.

2) Töpler, l. c. p. 307.

haltung der oben angegebenen Versuchsanordnung äusserst kräftige weissglänzende Funken bis zu 3 mm Länge.

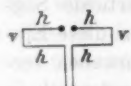
Um ferner die Anordnung möglichst bequem, leicht handhabbar und zugleich übersichtlich zu machen, spannte ich die Lecher'schen Drähte auf einer etwa 3 m langen, hölzernen optischen Bank, welche, aus zwei Theilen bestehend, durch Einsetzen einer hölzernen getheilten Latte auf 4,7 m verlängert werden konnte. Die verschiebbaren Tische der Bank versah ich mit T förmigen Ansätzen aus Holz, in deren obere horizontale Theile in Abständen von 2 zu 2 cm verticale Sägschnitte von etwa 1 cm Tiefe gemacht wurden. In diese Einschnitte können die an den Enden mit Klemmschrauben versehenen Lecher'schen Drähte bequem eingelegt und rasch in verschiedene Abstände gebracht werden. Die Drähte lassen sich ausserdem durch Verschieben des einen Tisches der optischen Bank bequem spannen und halten wegen der an ihren Enden angebrachten Klemmschrauben genügend fest in den Einschnitten der Querhölzer.

Einen der Brückendrähte bindet man zweckmässig an eine Schnur, so dass man mittels dieser die „bewegliche Brücke“ auf den Lecher'schen Drähten entlang ziehen kann, ohne seinen Standpunkt am Ende der Drähte in der Nähe der Glühlampe verändern zu müssen. Die bewegliche Brücke wird dann, wie bekannt, jedesmal durch eine feste Brücke ersetzt, wenn eine Knotenstelle aufgefunden ist. Am besten verfährt man, um die kleineren Wellenlängen aufzufinden, so, dass man zunächst mit der beweglichen Brücke scharf ausgesprochene Knotenstellen in nächster Nähe der Enden der Lecher'schen Drähte aufsucht und dann fest überbrückt, um mit der beweglichen Brücke die übrigen Knotenstellen auffinden zu können.

Die Capacitäten der benützten Erreger wurden nach der Methode von Thomson¹⁾ durch Vergleichung mit der Capacität eines Kohlrausch'schen Plattencondensators direct unter Anwendung von Wechselströmen und Telephon gemessen und zwar, wenn die Erreger an die Lecher'schen Drähte angeschlossen waren. Die Capacität des Kohlrausch'schen Con-

1) Vgl. Heydweiller, electr. Messungen p. 211.

densators wurde dabei aus Dimensionen und Plattenabstand nach der Formel von Kirchhoff¹⁾ berechnet. Die Selbst-inductionscoefficienten der Oscillatoren wurden für die Blondlot'schen Erreger mit rechteckigem Entladungsdraht nach der von Blondlot²⁾ angegebenen Weise, für den Blondlot'schen Erreger mit kreisförmigem Entladungsdraht und für die cylindrischen Erreger nach den Formeln von Stefan³⁾ berechnet. Bei der nachfolgenden Zusammenstellung der Dimensionen und Constanten der Erreger sind bei den Erregern mit rechteckiger



Entladungsbahn die horizontalen einander gleichen Drahtstrecken mit h , die verticalen Drahttheile mit v , die Drahtdurchmesser mit d bezeichnet, bei den cylindrischen Erregern der Durchmesser des massiven Kerns mit d_1 , der der cylindrischen Hülle mit d_2 .

1. Blondlot'scher Erreger A:

Condensatorplatten quadratisch, 50 cm Seitenlänge, Abstand 2,9 cm.

Entladungsdraht $h = 52$ cm $v = 44,5$ cm $d = 0,8$ cm.

Capacität = 92,225 cm S. I. C. = 2542,265 cm.

$\lambda = 3042,5$ cm $T = 1,014 \cdot 10^{-7}$ sec.

Halbe secundäre Drahtlänge = 235 cm.

2. Blondlot'scher Erreger B.

Condensatorplatten quadratisch, 20 cm Seitenlänge Abstand 1,3 cm.

(Zur Vermeidung des Ueberschlagens von Funken befindet sich zwischen den Condensatorplatten eine Hartgummischeibe.)

Entladungsdraht $h = 24$ cm $v = 20$ cm $d = 0,35$ cm.

$C = 35,513$ cm S. I. C. = 1175,019 cm.

$\lambda = 1283,5$ cm $T = 4,278 \cdot 10^{-8}$ sec.

Halbe secundäre Drahtlänge = 125 cm.

3. Blondlot'scher Erreger L.

Condensatorplatten kreisförmig, 7,7 cm Durchmesser, Abstand 0,5 cm.

Entladungsdraht kreisförmig, 10,12 cm Durchmesser, $d = 0,5$ cm.

1) Vgl. F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 7. Aufl. Artikel: Capacität.

2) Blondlot, vgl. Grätz, Physik. Revue. 1. p. 174. 1892.

3) Stefan, Wied. Ann. 41. p. 405. 1890.

$C = 16,692 \text{ cm}$ S. I. C. = 196,3 cm.
 $\lambda = 359,56 \text{ cm}$ $T = 1,198 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$
 Halbe secundäre Drahtlänge 46 cm.

4. Blondlot'scher Erreger II.

Condensatorplatten kreisförmig, 3,85 cm Durchmesser, Abstand 0,83 cm.

Entladungsdraht $h = 5,5 \text{ cm}$ $v = 4,33 \text{ cm}$ $d = 0,34 \text{ cm.}$

$C = 11,72 \text{ cm}$ S. I. C. = 172,81 cm

$\lambda = 282,74 \text{ cm}$ $T = 9,425 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$

Halbe secundäre Drahtlänge 41 cm.

5. Cylindrischer Erreger III.

Für jede Hälfte: Kern $d_i = 1 \text{ cm}$ 7,85 cm Länge.

Hülle $d_a = 1,48 \text{ cm}$ 6,18 cm Länge.

$C = 10,537 \text{ cm}$ S. I. C. = 12,31 cm

$\lambda = 71,56 \text{ cm}$ $T = 2,385 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$

Zuleitungsdraht von der Hülle bis zum Anfang der Lecher'schen Drähte 31 cm.

6. Cylindrischer Erreger IV.

Kerndraht $d_i = 0,8 \text{ cm}$ 5,835 cm Länge.

Hülle $d_a = 2,1 \text{ cm}$ 4,4 cm Länge.

$C = 9,26 \text{ cm}$ S. I. C. = 22,526 cm.

$\lambda = 90,74 \text{ cm}$ $T = 3,025 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$

Zuleitungsdraht [wie bei 5] 40,5 cm.

7. Cylindrischer Erreger V.

Kerndraht $d_i = 2 \text{ cm}$ 7,925 cm Länge.

Hülle $d_a = 2,8 \text{ cm}$ 5,2 cm Länge.

$C = 11,476 \text{ cm}$ S. I. C. = 10,666 cm.

$\lambda = 69,52 \text{ cm}$ $T = 2,317 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$

Zuleitungsdraht 25 cm.

8. Cylindrischer Erreger VI.

Kerndraht $d_i = 2,32 \text{ cm}$ 3,75 cm Länge.

Hülle $d_a = 2,84 \text{ cm}$ 1,8 cm Länge.

$C = 9,879 \text{ cm}$ S. I. C. = 2,964 cm.

$\lambda = 34,39 \text{ cm}$ $T = 1,146 \cdot 10^{-9} \text{ sec.}$

Zuleitungsdraht 25 cm.

Bezüglich der nun folgenden Versuchsergebnisse sei bemerkt, dass die einzelnen Zahlenreihen stets aus mehreren, völlig von

einander unabhängigen Versuchen, die zum Theil auf verschiedene Versuchstage fallen, gewonnen wurden. Negative Zahlen für die Knotenstellen bedeuten, dass die Ueberbrückung noch vor dem Nullpunkt der Centimetertheilung auf der optischen Bank aufliegt. Die Lecher'schen Drähte beginnen durchweg bei Theilstrich — 11,5 der optischen Bank. Bei mehreren gleichzeitig überbrückten Knotenstellen sind die Differenzen aufeinander folgender Zahlenangaben in Klammern unterhalb beigesetzt; in der Rubrik $\lambda/2$ finden sich dann die Mittelwerthe dieser Differenzen. Bei verschiedenem Drahtabstand sind die einander entsprechenden Knotensysteme durch vorgeetzte Buchstaben *a*, *b*, *c* . . . als zusammengehörig gekennzeichnet. Aus den zahlreichen Versuchen sind nur solche Reihen in die Tabellen aufgenommen, bei welchen die Ueberbrückungen leicht und mit Sicherheit sich auffinden liessen.

Tabelle I.

Blondlot'scher Kreiserreger I geladen von Erreger A. Ende der Lecher'schen Drähte (bez. Unterbrechungsstelle des Kohlenfadens des Glühlämpchens bei 250,5 cm der Theilung.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	λ 2	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	λ 2
cm			cm		
6	b. 89,9 207,3	117,4	14	a. 50,2 190,5	140,3
8	a. 48,6 195,1	146,5		b. 84,6 203,9	119,3
	b. 88,2 207,4	119,2		c. 87,8 125,0 217,2	89,9
	c. 38,3 128,6 219,8	90,7		(87,7) (92,2)	
	(90,3) (91,2)		16	a. 50,7 192,0	141,3
10	a. 46,8 191,9	145,1		b. 84,1 200,1	116,0
	b. 84,3 202,5	118,2		c. 39,6 126,3 217,5	88,9
	c. 37,0 125,7 216,6	89,8		(86,7) (92,2)	
	(88,7) (90,9)		18	a. 48,6 192,3	143,7
12	a. 48,9 190,3	141,4		b. 87,0 204,5	117,5
	b. 83,3 202,7	119,4		c. 36,8 126,2 219,3	91,3
	c. 34,9 122,2 216,5	90,8		(89,4) (93,1)	
	(87,3) (94,3)				

Tabelle II.

Kl. Blondlot'scher Erreger II geladen von Erreger A. Das Ende der Drahtleitung ist bei 250,5 cm der Theilung.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
8	a. 73,3 207,0	133,7	16	a. 70,5 208,3	137,8
10	a. 71,8 206,4	134,6		b. 30,8 124,1 225,0 (93,3) (100,9)	97,1
	b. 22,4 121,2 222,0 (98,8) (100,8)	99,8		c. 40,2 132,7 223,8 (92,5) (91,1)	91,8
12	a. 72,8 208,1	135,3	18	a. 72,4 211,7	139,3
	b. 30,3 124,0 225,8 (93,7) (101,8)	97,7		b. 29,7 121,1 221,8 (91,4) (100,7)	96,1
	c. 42,3 133,0 224,9 (90,7) (91,9)	91,8		c. 38,4 132,0 222,8 (93,6) (90,8)	92,2
14	a. 73,7 209,8	136,1			
	b. 28,8 121,6 224,7 (92,8) (103,1)	97,9			

Tabelle III.

Cylindrischer Erreger III geladen von Erreger A. Länge der Lecher'schen Drähte, wie in Tabelle I und II.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm			cm		
10	a. 48,0 134,5 222,8 (86,5) (88,3)	87,4	16	a. 48,0 131,1 220,7 (83,1) (89,6)	86,4
	b. 4,1 75,3 148,4 221,4 (71,2) (73,1) (73,0)	72,4		c. -5,0 27,5 69,5 173,0 (32,5) (42,0) (103,5)	—
14	a. 47,1 133,8 221,5 (86,7) (87,7)	87,2	18	a. 48,2 133,3 222,4 (85,1) (89,1)	87,1
	c. -5,0 28,2 71,3 177,5 (33,2) (43,1) (106,2)	—		c. -4,0 29,1 72,8 175,0 (33,1) (43,7) (102,2)	—

Tabelle IV.

Cylindrischer Erreger IV geladen von Erreger A.
Drahtlänge wie vorher.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückung	λ 2	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückung	λ 2
cm			cm		
6	a. — 5,0 182,2	187,2	14	a. — 4,8 183,2	188,0
8	a. — 4,9 183,1	188,0		b. 93,7 210,3	116,6
	b. 92,9 211,4	118,5		d. 39,5 127,5 209,7 229,1 (88,0) (82,2) (19,4)	—
10	a. — 5,0 180,6	185,6	16	a. — 3,0 186,0	189,0
	b. 90,7 212,7	122,0		b. 92,8 213,0	120,2
12	a. — 5,0 185,0	190,0		c. 49,4 133,3 227,8 (83,9) (94,5)	89,2
	b. 89,6 213,1	123,5		d. 38,9 129,8 210,4 229,6 (90,9) (80,6) (19,2)	—
	c. 46,7 134,7 226,7 (88,0) (92,0)	90,0			

Tabelle V.

Cylindrischer Erreger V, geladen von Erreger A.
Drahtlänge wie vorher.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	λ 2	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	λ 2
cm			cm		
6	b. 96,0 213,5	117,5	14	a. — 5,5 182,7	188,2
8	b. 94,7 214,4	119,7		b. 89,0 214,7	125,7
10	b. 96,9 214,1	117,2		c. 50,9 132,7 229,4 (81,8) (96,7)	89,3
12	a. — 6,0 181,0	187,0	16	a. — 4,8 182,0	186,8
	b. 92,3 213,9	121,6		b. 87,7 213,9	126,2
	c. 53,2 139,7 227,8 (86,5) (88,1)	87,3		c. 49,8 133,2 227,4 (83,4) (34,2)	88,8
			18	a. — 4,5 182,9	187,4
				c. 50,0 136,3 228,5 (86,3) (92,2)	89,3

Zu den vorstehenden Versuchsergebnissen sollen noch einige
mit grösserer Drahtlänge von 468,5 cm [Anfang bei Theilstrich

– 11,5, Bruchstelle des Kohlenfadens der Glühlampe bei 457 der Centimetertheilung] hinzugefügt werden, bei denen theilweise, wie oben erwähnt, drei Oscillatoren von abnehmender Grösse hintereinander geschaltet waren.

Tabelle VI.

Blondlot'scher Kreiserreger I, geladen von Erreger A.
Drahtlänge 468,5 cm.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	$\frac{\lambda}{2}$	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	$\frac{\lambda}{2}$
cm 8	a. 78,0 239,3 400,6 (161,3) (161,3)	161,3	cm 14	a. 83,1 236,7 404,2 (153,6) (167,5)	160,6
	c. 78,2 188,0 302,5 421,5 (109,8) (114,5) (119,9)	114,4		b. 1,0 132,9 267,0 413,1 (181,9) (134,1) (146,1)	137,3
10	a. 81,9 241,7 402,5 (159,8) (160,8)	160,3		c. 71,8 180,8 288,4 423,0 (109,0) (107,6) (134,6)	117,1
	b. 0,9 133,3 267,3 413,2 (132,4) (134,0) (145,9)	137,4	16	a. 82,5 243,0 402,8 (160,5) (159,8)	160,2
	c. 77,3 188,5 301,9 421,6 (111,2) (113,4) (119,7)	114,8		b. 0,0 130,7 262,6 412,6 (130,7) (131,9) (150,0)	137,5
12	a. 80,3 239,0 402,0 (158,7) (163,0)	160,9		c. 75,1 184,3 293,9 423,5 (109,2) (109,6) (129,6)	116,1
	b. 0,5 133,8 272,0 414,0 (133,1) (138,4) (142,0)	137,8	18	a. 81,0 233,8 406,0 (152,8) (172,2)	162,5
	c. 73,5 183,8 294,6 422,3 (110,3) (110,8) (127,7)	116,3		b. 7,1 142,0 273,7 415,2 (134,9) (131,7) (141,5)	136,0
				c. 74,8 184,2 292,3 424,6 (109,4) (108,1) (132,3)	116,6

Tabelle VII.

Kleiner Blondlot'scher Erreger II wird geladen von Erreger B,
dieser von Erreger A. Drahtlänge 468,5 cm.

Draht- Abstand	Gleichzeitige Ueberbrückungen	$\frac{\lambda}{2}$
10 cm	b. 308,2 370,8 439,0 (62,6) (68,2)	65,4
12	a. -4,1 74,3 157,0 240,6 343,0 434,1 (78,4) (82,7) (83,6) (102,4) (91,1)	87,6
	b. 308,6 370,3 439,6 (61,7) (69,3)	65,5

Draht- Abstand	Gleichzeitige Ueberbrückungen							$\frac{\lambda}{2}$
14 cm	a.	-2,3	79,4	160,3	246,7	344,9	434,5	87,4
		(81,7)	(80,9)	(86,4)	(98,2)	(89,6)		
	b.	309,0	369,7	440,3				65,7
		(60,7)	(70,6)					
16	a.	-3,3	76,8	158,7	243,4	337,5	434,2	87,5
		(80,1)	(81,9)	(84,7)	(94,1)	(96,7)		
18	a.	-1,9	79,3	163,6	250,9	342,2	438,9	87,4
		(81,2)	(84,3)	(87,3)	(91,3)	(92,7)		
	b.	246,0	307,8	366,2	437,0			63,3
		(61,8)	(58,4)	(70,8)				
Der Erreger II wird direct durch Erreger A geladen:								
	a'.	164,0	254,2	342,0	432,8			89,6
		(90,2)	(87,8)	(90,8)				

Tabelle VIII.

Cylindrischer Erreger III geladen von Erreger B, dieser von A.
Bei den Zahlenreihen a' b' . . . ist Erreger II direct an Erreger A angeschlossen. Drahtlänge wie vorher.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen			$\frac{\lambda}{2}$	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen			$\frac{\lambda}{2}$
cm					cm				
8	a.	19,1	329,7	310,6	14	a.	12,9	329,2	316,3
	a'.	18,5	328,5	310,0		a'.	11,3	331,3	320,0
	b.	186,0	384,5	198,5	16	a.	12,0	327,7	315,7
	b'.	185,0	383,8	198,8		a'.	12,4	325,3	312,9
10	a.	17,3	331,4	314,1	18	b.	179,2	381,2	302,0
	a'.	18,3	330,9	312,6		b'.	184,0	383,0	199,0
12	b.	184,3	382,1	197,8		a.	12,0	327,5	315,5
	a.	12,7	331,7	319,0		a'.	11,9	328,4	316,5
	a'.	13,0	329,0	316,0	b.	181,2	380,5	199,3	
	b'.	182,2	379,0	196,9	b'.	185,4	383,3	197,9	

Tabelle IX.

Cylindrischer Erreger VI geladen von Erreger B, dieser von Erreger A.
Drahtlänge 468,5 cm.

Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückungen	λ 2	Draht- Abstd.	Gleichzeitige Ueber- brückung	λ 2
cm			cm		
10	a. 20,6 332,4 b. 38,3 336,3 c. 204,0 282,5 354,0 436,0 (78,5) (71,5) (82,0)	311,8 298,0 77,3	16	a. 13,7 330,4 b. 40,0 337,6 c. 282,3 356,2 437,2 (73,9) (81,0)	316,7 297,6 77,5
12	a. 20,2 334,0 b. 37,0 335,3 c. 204,2 281,8 355,6 436,4 (77,6) (73,8) (80,8)	313,8 298,3 77,4	18	a. 13,4 332,0 b. 37,0 335,0 c. 284,6 357,9 437,1 (73,3) (79,2)	318,6 298,0 76,3
14	a. 17,2 332,0 b. 37,5 335,3 c. 206,0 288,1 356,5 436,5 (77,1) (73,4) (80,0)	314,8 298,3 76,8			

Die Durchsicht der angeführten Tabellen wird erkennen lassen, dass durch die gewählte Versuchsanordnung in der That electrische Wellen sich ergeben, deren halbe Längen nach den Tabellen I—V zwischen 80 und 100 cm, nach Tabellen VII und IX sogar nur zwischen 60 und 80 cm betragen. Un-erlässliche Bedingung für das Zustandekommen dieser kleinen electrischen Wellen war stets ein möglichst kräftiges und regelmässiges Funkenspiel am Erreger A. Unter besonders günstigen Umständen ergaben sich wohl auch noch beträchtlich kürzere Wellen, wie aus Tabelle III, Reihe c und IV, Reihe d ersichtlich ist. Es fehlen aber in den genannten Versuchsserien offenbar mehrere Ueberbrückungen, die sich durchaus nicht auffinden liessen, während die angeführten Ueberbrückungsstellen unzweifelhaft und mit allen Eigenschaften richtiger Knotenstellen ausgestattet waren. Auch zeigt sich, dass bei Variation des Drahtabstandes, aber sonst ganz ungeänderter Anordnung, sehr häufig eine Welle von bestimmter Länge vollständig ausbleibt, ohne dass der Grund hierfür äusserlich am Funkenspiel, am Gang des Unterbrechers etc. erkennbar gewesen wäre. Man hat eben bei der von mir gewählten Versuchsanordnung wegen der Anwendung zweier oder mehrerer gleichzeitig arbeitenden Oscillatoren vielleicht in noch etwas

höherem Maasse mit oft uncontrollirbaren Unregelmässigkeiten zu kämpfen, von denen auch andere Experimentatoren wiederholt berichtet haben.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass man trotz der geringeren Länge der electricischen Wellen oft mit einem Einstellungsspielraum der Brücke von einer Grösse zu thun hat, wie sie auch bei langen Wellen vorkommt, während man doch erwarten sollte, dass die Knotenstellen bei den kürzeren Wellen viel schärfer abgegrenzt sind. Denn eine Verschiebung der Brücke um einige Centimeter ändert die Vertheilung der electricischen Kräfte im Wellenzug bei kleineren Wellenlängen jedenfalls viel beträchtlicher als bei grossen. In der Regel betrug der Einstellungsspielraum 3—5 cm, doch kommen in den Einzelversuchsreihen, aus denen die Mittelwerthe behufs Aufnahme in die Tabellen gebildet wurden, dann und wann auch Spielräume von 5—10 cm, in seltenen Fällen bis 13 cm vor. In denjenigen Fällen, in welchen ein breiterer Einstellungsspielraum bei mehrfacher Ueberbrückung vorhanden ist, findet man stets beim Absuchen der Drähte mit nur einer beweglichen Brücke Stellen, an welchen trotz Verschiebung der Brücke um 10 ja 20—25 cm das Leuchten der Glühlampe mit fast unverminderter Helligkeit andauert. Die Helligkeit des Leuchtens ist an solchen Stellen immer auch eine besonders grosse.

Eine bemerkenswerthe Erscheinung tritt bei mehr als 2 gleichzeitigen Brücken mit nur wenigen Ausnahmen auf, nämlich dass die *Knoten nicht äquidistant* sind; die *Knotenabstände nehmen vielmehr mit Annäherung an das die Glühlampe enthaltende Ende der Lecher'schen Drähte zu*.

Diese Zunahmen betragen bei den kleinen Wellen im allgemeinen bis etwa 10 Proc., steigen aber in einigen Fällen bis auf etwa 20 Proc. der kleinsten Knotendistanz.

Auch Ebert und Wiedemann¹⁾ fanden eine Ungleichheit der Knotenabstände als reguläre Erscheinung. Doch wird von genannten Beobachtern eine Zunahme der Knotenabstände beim Fortschreiten vom Endcondensator zum primären Condensator angegeben, also in *gerade entgegengesetztem Sinne* wie bei den in obigen Tabellen aufgeführten Versuchsreihen.

1) Ebert u. Wiedemann, Wied. Ann. 48. p. 549 ff. 1893, hier p. 570.

Der Grund dieser Verschiedenheit unserer beiderseitigen Versuchsergebnisse erklärt sich aber, wie mir scheint, ohne weiteres aus der Verschiedenheit unserer Versuchsanordnungen. Bei den Experimenten von Ebert und Wiedemann war an das Ende der Lecher'schen Drähte ein Condensator angeschlossen, der dort die Capacität des schwingenden Systems erheblich vergrösserte, die Knotenstellen infolgedessen einander näherte. Ebert und Wiedemann¹⁾ haben ja auch durch Versuche den Einfluss des Condensators in dem eben angegebenen Sinne constatirt.

Bei meinen Untersuchungen waren dagegen die Enden der Lecher'schen Drähte nur mit dem unterbrochenen Kohlenfaden in der Glühlampe verbunden, die Capacität am Ende war also jedenfalls von sehr geringem Betrage; gegen den Erreger hin nimmt aber die Capacität der Lecher'schen Drähte wegen der Nachbarschaft anderer metallischer Leitungen nothwendig zu und deshalb mussten bei meinen Versuchen die Knotenabstände gegen den Oscillator hin sich vermindern.

Was den Einfluss des Drahtabstandes anlangt, so lässt sich im allgemeinen sagen, dass bei Drahtabständen unter 10 cm sich nur schwierig Knotenstellen auffinden lassen; viel leichter gelingt dies bei Abständen der Drähte über 10 cm. Ein Blick auf die oben aufgeführten Versuchsergebnisse zeigt dies ohne weiteres, wenn man berücksichtigt, dass jeder Oscillator stets mit allen Drahtabständen 6, 8, 10 . . . 18 cm untersucht, das Ergebniss aber nur dann in die Tabellen aufgenommen wurde, wenn die Erscheinung sicher und deutlich war.

Von der schrittweisen Aenderung der Drahtabstände hoffte ich mir einen Aufschluss darüber, ob, wie es bei Lecher²⁾ und anderen geschieht, die Brückenlänge bei Bestimmung der vorhandenen Wellenlänge aus den constatirten Ueberbrückungen zu dem Abstand der aufeinanderfolgenden Knoten hinzuzuzählen ist oder nicht. Nach der Lecher'schen Anschauung hat man es bei den von ihm entdeckten Erscheinungen mit einem Resonanzphänomen derart zu thun, dass in dem, durch zwei

1) Ebert u. Wiedemann, l. c. p. 589.

2) Lecher, Wied. Ann. 41. p. 854. 1890.

aufeinanderfolgende Brücken und die zwischenliegenden Strecken der Paralleldrähte abgegrenzten Drahtviereck eine vollständige Schwingung sich abspielt. Die Schwingung in dem anliegenden Drahtviereck ist dann veranlasst durch die Induction von Seiten der im Bügel sich abspielenden electricischen Vorgänge. Das ist sicher der Fall bei dem von Lecher (l. c.) beschriebenen Experiment, bei welchem er den Bügel aus zwei isolirten Drahttheilen bestehen lässt, auch die wellenführenden Drähte selbst durchschneidet. Vor der Mitte des einen Bügeldrahtes strömt hier wohl die Electricität gegen die secundären Platten des Erregers und wieder zurück, analog im anderen Theil der Drahtleitung. Die Länge des Bügels muss hier nothwendig bei Bestimmung der Länge der vorhandenen Welle in Rücksicht gezogen werden.

Bei nicht durchschnittenen Lecher'schen Drähten und Brücken scheint es mir einfacher und anschaulicher, den Vorgang analog sich zu denken wie bei dem bekannten Melde'schen Experiment zur Erzeugung stehender Transversalwellen an einem Faden. Auch die theoretischen Untersuchungen über electricische Wellen an Drähten, wie z. B. diejenigen von Cohn und Heerwagen¹⁾ lassen, glaube ich, ohne weiteres eine solche Deutung zu. Am Anfange der Lecher'schen Drähte werden durch Vermittlung des Oscillators rasch wechselnde Potentialschwankungen erzeugt, deren Periode mit der des Resonators in Resonanz steht. Diese Potentialschwankungen durchlaufen mit Lichtgeschwindigkeit die Drähte, werden am Ende reflectirt und geben so zu stehenden Wellen Veranlassung, welche dadurch charakterisirt sind, dass an bestimmten Stellen, den Bäuchen, die Potentialwerthe zwischen grossen positiven und negativen Werthen hin- und herschwanken, an anderen Stellen aber das Potential fortgesetzt 0 bleibt oder wenigstens zwischen nur sehr kleinen \pm Werthen wechselt. An letzteren Stellen, den Knotenstellen, wird daher eine Ueberbrückung oder Ableitung zur Erde keine Aenderung der Vertheilung der electricischen Kräfte am übrigen Drahte bedingen. Die Leuchterscheinung, wie sie Arons²⁾ bei seinen Versuchen mit der

1) Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. **43**. p. 355. 1891.

2) Arons, Wied. Ann. **45**. p. 553. 1892.

luftleeren Glasröhre erhalten hat, steht damit unmittelbar im Einklange.

Ob nun die electrischen Vorgänge am Lecher'schen Drahte wie eben angegeben oder im Lecher'sche Sinne aufzufassen seien, darüber glaubte ich eine Entscheidung treffen zu können durch successive Aenderung der Drahtabstände um kleine Beträge, wodurch die primäre Schwingung, die dem Oscillator zukommt, gar nicht oder doch nur sehr wenig geändert wird. Die Brücken müssten dann mit wachsendem Drahtabstand näher und näher zusammenrücken, sodass ein durch zwei aufeinanderfolgende Brücken begrenztes Drahtviereck immer nahezu den gleichen Umfang behält, wenn man von der Lecher'schen Anschauung ausgeht; sie bleiben aber an derselben Stelle des Drahtes nach obiger Auffassung der electrischen Vorgänge.

Trotzdem man nun einem mehrere Centimeter betragenden Einstellungsspielraume Rechnung tragen muss, müsste sich doch wohl, wenigstens bei den kleinen Wellenlängen, in den zusammengehörigen, mit gleichen Buchstaben *a*, *b*, *c* . . . bezeichneten Versuchsreihen einer Tabelle ein ausgesprochener Gang in den resultirenden Knotenabständen erkennen lassen. Dies ist aber keineswegs der Fall, es sind vielmehr trotz der Verschiedenheit der Drahtabstände für gleiche Wellenlänge die einzelnen Ueberbrückungen auch bei kleinen $\lambda/2$ im grossen und ganzen an derselben Stelle, was für die oben entwickelte Anschauung zu sprechen scheint. Freilich wäre für die definitive Entscheidung dieser Frage eine grössere Regelmässigkeit der Schwingungen und neben grösserer Schärfe eine genauere Methode zur Bestimmung der Knotenstellen unerlässlich.

Unter den Versuchsreihen (Tab. VII—IX) sind auch solche aufgeführt, bei welchen der an die Lecher'schen Drähte angeschlossene kleine Oscillator von grösseren Oscillatoren verschiedener Schwingungsdauer geladen wird. Es zeigt sich dabei, wie zu erwarten war, dass die am Lecher'schen Drahte sich ergebenden Wellenlängen nur abhängig sind von dem unmittelbar an die Paralleldrähte angeschlossenen Oscillator. Für die Intensität und Gleichmässigkeit des Leuchtens schien mir aber der zum Laden der kleinen Oscillatoren verwendete

grosse Erreger doch von gewissem Belange zu sein, als im Allgemeinen das Laden mit grossen Erregern von abnehmender Schwingungsdauer eine Zunahme der Continuität im Leuchten der Glühlampe bedingte. Insbesondere lieferte bei der Drahtlänge von 468,5 cm das Laden der kleinen Oscillatoren mit dem Wechselstrom des grössten Erregers *A* meist ungünstigere Resultate, als wenn der kleine Oscillator von Erreger *B*, dieser erst von Erreger *A* geladen wurde.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass zur objectiven Darstellung noch kleinerer Wellen als der beobachteten von 60 bis 70 cm halber Länge wohl viel empfindlichere Indicatoren nothwendig sind, als sie bis jetzt in den Glühlämpchen mit gerissenem Kohlenfaden vorliegen. Denn theoretisch kommt ja dem kleinsten meiner Oscillatoren (VI) eine Wellenlänge von nur 34 cm zu, sodass sicherlich auch am Lecher'schen Drahte Schwingungen von nur wenigen Centimetern durch Resonanz erregt wurden. Die nur geringen Amplituden der kleinen Wellen sind aber jedenfalls für die objective Beobachtung derselben in hohem Grade hinderlich und rücken die Grenze der noch objectiv erkenntlichen Wellen beträchtlich hinauf.

München, Phys. Cab. d. k. b. Mil. Bild.-Anst., Mai 1894.

14. *Selbstthätige stetig wirkende Quecksilberluft-
pumpe nach dem Sprengel'schen System;
von Georg W. A. Kahlbaum.*

(Hierzu Taf. I Fig. 9.)

Die weiter unten zu beschreibende Quecksilberluftpumpe, die in der anzugebenden Form ausschliesslich physikalischen Zwecken dienen soll, wurde von uns schon vor einer Reihe von Jahren construirt und ist uns bereits im Jahre 1891 patentirt worden. Trotzdem sie von uns schon bei mehrfachen Gelegenheiten vorgeführt wurde und schon in mehr denn 100 Exemplaren in der Technik sowohl als in einer Reihe von Laboratorien in Gebrauch ist, haben wir bisher darauf verzichtet, eine Beschreibung derselben in einem Fachblatte zu veröffentlichen und das aus folgenden Gründen: Die Thätigkeit des Erfinders ist nach unserm Dafürhalten mit der ersten Conception und Ausführung seiner Idee keineswegs abgeschlossen; denn erst durch dauerndes Arbeiten ist es möglich, sich von dem wirklich practischen Werthe der angegebenen Vorrichtungen zu überzeugen, und dauerndes Arbeiten allein gestattet es solche zu erproben. Ebenso scheint es uns Pflicht desjenigen, der einen neuen Apparat angibt, auch den Werth möglicher Modificationen, die sich ja immer bieten, selbst zu erproben; nicht aber sollte er es den Fachgenossen überlassen, ihrerseits fortführende und bessernde Versuche anzustellen; es übernimmt vielmehr durch empfehlende Beschreibung seines Apparates, der Erfinder die Garantie, diesen so vollkommen wie nur immer möglich gestaltet zu haben. Damit kann natürlich nicht gesagt sein sollen, dass nur ideale Apparate in Zeitschriften dürften beschrieben werden, vermieden aber sollte werden, dass nach kürzerer Zeit schon „Erfahrungen“, „Verbesserungen“, oder „Aenderungen“ von Neuem den kostbaren Raum der Zeitschriften beengen.

Die von uns construirte Pumpe besteht aus zwei Theilen, der eigentlichen Pumpe nach dem Sprengel'schen Princip und dem selbstthätigen Quecksilberhebeapparat. Theoretisch

muss das Sprengel'sche Princip wie bekannt zum absoluten Vacuum führen, doch haften ihm zwei schwere Mängel an, die seine verbreitete Anwendung in der Praxis bisher hinderten. Einmal führt das fallende Quecksilber stets Luft mit, die es im Fallen an den Apparat wieder abgibt und zweitens hindert die im Fallrohr abgefangene Luft das Heruntergleiten des Quecksilbers in einem Maasse, dass bei der Kürze der angewandten Fallröhren, ein schnelles Arbeiten sich von selbst verbot.

Hier lagen also in der Pumpe selbst die Angriffspunkte für eine verbessernde Neugestaltung vor. Frühere Versuche waren dahin gegangen, die Leistungsfähigkeit durch Anwendung mehrerer Fallröhren zu erhöhen und durch vorheriges Auspumpen das Quecksilber von der mitgeführten Luft zu befreien. Beides setzt complicirte Einrichtungen voraus und solche müssen bei jedem practischen Apparat vermieden werden.

Zwei Wege sind gegeben ein schnelleres Arbeiten zu ermöglichen; einmal die Menge des zufließenden Quecksilbers durch Verengerung des Zuflussrohres in der Weise zu regeln, dass niemals mehr zu als abfließen kann und zweitens das Fallrohr um soviel zu verlängern, dass nicht zu befürchten ist, dass durch abgeschlossene Luftsäulchen das über die Barometerhöhe gehobene Quecksilber das Fallrohr gänzlich anfüllt und damit zeitweilig unwirksam macht. Zugleich wird durch Verlängerung des Fallrohres der wirkende Theil der Pumpe entsprechend vergrößert.

Beide Wege haben sich denn auch durchaus bewährt, ohne dass dadurch der Apparat an Einfachheit irgendwie eingebüsst hätte. Es wurde z. B. bei der Anwendung eines Fallrohres von 920 mm Gesamtlänge ein Apparat in 87 Minuten bis auf 0,3 mm ausgepumpt; derselbe Apparat wurde dagegen bei Verlängerung des Fallrohres auf 1240 mm in nur 22 Minuten, mit der sonst durchaus unveränderten Pumpe bis auf 0,2 mm entleert. Eine Verlängerung des Fallrohres über die angegebene Grenze hinaus, erhöht allerdings noch die Leistungsfähigkeit der Pumpe, der Apparat büsst jedoch dabei soviel an Handlichkeit ein, dass der Nutzen wieder aufgehoben wird.

Der zweite Mangel, das Mitführen von Luft durch das überfließende Quecksilber, wird durch das Anbringen von zwei Luftfängen, in welche das Quecksilber gezwungen wird, durch

einen abgeschlossenen Raum verdünnter Luft überzufließen, vollkommen gehoben, wie das die weiter unten anzugebenden Zahlen beweisen werden. Ein Anbringen von mehr Luftfängen macht den Apparat unhandlicher, zerbrechlicher und erschwert die Reinigung, ohne dass ein erheblicher Erfolg erzielt wird; das Anbringen nur eines Luftfanges vereinfacht zwar den Apparat, ist aber bei einer Pumpe, die für physikalische Zwecke dienen soll, nicht anzurathen, da der erreichbare Verdünnungsgrad wesentlich beeinträchtigt wird. Für chemische Zwecke, bei welchen es sich darum handelt, unter Durchleiten von Luft im Vacuum zu destilliren, genügt ein Luftfang vollkommen. Der mit einer solchen Pumpe zu erreichende Mindestdruck beträgt etwa 0,05 mm.¹⁾

Demnach nimmt für physikalische Zwecke die Pumpe folgende Form an: Von dem wenig erweiterten, obern Ende des Fallrohres *r* (Taf. I Fig. 9), zweigt sich seitlich ein doppelt rechtwinkelig gebogenes Rohr ab, das zu dem auszupumpenden Apparate führt; dieses Rohr trägt auf besonderem Schliff das Manometer *M* und nach unten gerichtet den Hahn mit Quecksilberverschluss *q*²⁾, in das erweiterte Ende des Fallrohres mündet das aus dem zweiten Luftfange *e* austretende U-förmig gebogene Quecksilberzuleitungsrohr, dem die, in das Fallrohr reichende Düse vorgeschmolzen ist. Die beiden Luftfänge *e* und *f*, deren Construction aus der Zeichnung ersichtlich ist, sind durch ein etwa S-förmiges Rohr verbunden, welches, wie

1) Quecksilberpumpe zu chemischen Zwecken, vgl. Deutsch. Chem. Gesell. Berichte. Bd. 27. 1894. p. 1386.

2) Ueber Schliffe und Hähne unserer Construction, vgl. Zeitschrift f. Instrumentenkunde. Bd. 14. 1894. p. 21. In dem Referate über diese Arbeit: Zeitschr. f. physik. Chemie 14. p. 183. 1894 bemerkt Hr. W. Ostwald: die Anordnung eines hohlen Hahnkükens „dürfte kaum neu sein“, dass die Bemerkung richtig ist, lehrt jeder Holzhahn. Ja schon in dem 1857 aufgedeckten „Alemannischen Todtenfelde“ von Ulm fand man, übrigens das älteste bekannte Exemplar, einen beinernen Fasshahn, der offenbar, wenn wir die Fig. 12 u. 13 der Taf. II zu Hassler's „Das Alemannische Todtenfeld bei Ulm“ (Verhandl. des Vereins für Alterthum und Kunst in Ulm und Oberschwaben, 13. Bericht Ulm 1860) richtig deuten, ein hohles Kükens gehabt haben muss. Wir haben uns also mit unserem luftdicht schliessenden Hahn mit Quecksilberverschluss offenbar eines Plagiaten von irgend einem alten alemannischen Chrodober oder Butilin schuldig gemacht.

die beiden Luftfänge, je einen aufrechtstehenden Stempel trägt, dem ein Glasbecher zur Aufnahme von Verschlussquecksilber umgeschmolzen ist. Die drei Stempel werden durch die übergeschliffenen Glashüte *h i k* verschlossen; diese sind, wie die Stempel mit Schlitzten versehen, die durch geeignete Drehung communicirend gestellt werden können. *f* trägt den zum Quecksilberreservoir *A* führenden dickwandigen Gummischlauch *l*, der durch die Klemme *c* verschlossen werden kann; es empfiehlt sich *nicht*, den Schlauch aus Sparsamkeitsrücksichten zum Theil durch ein Glasrohr zu ersetzen. Das Fallrohr *r* mündet in die Vorlegeflasche *b*. Dies ist die ganze Pumpe.

Die Einfachheit des Apparates ist ohne weiteres ersichtlich; die vielen Oeffnungen, die derselbe hat und die dennoch alle absolut luftdicht geschlossen werden können, gestatten, was nicht wenig wichtig, ein leichtes und vollkommenes Reinigen des Apparates; sie ermöglichen zugleich, was von noch grösserer Bedeutung, ein leichtes und vollkommenes Vortrocknen des gereinigten Apparates, was am einfachsten und sichersten geschieht durch Hindurchleiten eines Stromes trockener Luft nacheinander von den verschiedenen Oeffnungen aus. Der Gummischlauch *l* darf beim Ueberziehen über den Luftgang *f* nicht gefettet werden, so wenig wie die Glashüte gefettet werden dürfen; überhaupt muss Fetten an all' den Stellen, die mit dem Quecksilber in Berührung kommen, vermieden werden, dagegen steht dem Schmieren der Hähne, durch die nur Luft tritt, durchaus nichts im Wege. Auch das sonst gebräuchliche Benetzen vor dem Ueberziehen ist bei *l* zu vermeiden, doch wird diese, immer etwas gefahrdrohende Arbeit wesentlich dadurch erleichtert, dass der Schlauch durch Anwärmen vorher erweicht wird. Die gleiche Vorsicht hat man beim Lösen der Schläuche anzuwenden. Schlauch *l* und ebenso der bei *q* wird übergeschoben, bevor noch die Glastheile an dem Gestell befestigt sind.

Wäre die Pumpe mit Quecksilber gefüllt, und würde durch den Hahn *q* mittelst einer Wasserpumpe ¹⁾ nach Möglichkeit evacuirt, *q* alsdann geschlossen und die Klemme *c* geöffnet,

1) Kleine, äusserst wirksame Wasserstrahlpumpen für diese Zwecke liefert Hr. Carl Kramer in Freiburg i. B. zu sehr billigen Preisen.

so würde durch den Luftdruck das Quecksilber von *A* über die Luftfänge nach *r* hinüberfließen; das aus *C* ausfließende könnte in einer untergestellten Fläche aufgefangen und aus dieser nach *A* zurückgegossen werden, von wo aus dann das Spiel des Quecksilbers von neuem beginnen würde. Solche einfachste Pumpe für Handbetrieb ist von uns ebenfalls construirt worden¹⁾ und leistet, was Schnelligkeit des Arbeitens und Weitreiben der Verdünnung anbetrifft, ganz vorzügliche Dienste, hat jedoch den Mangel eben des Handbetriebes. Um diesen zu heben, ist der Pumpe ein zweiter besonderer Theil der Quecksilberhebeapparat angefügt worden, doch ist auch dieser auf das Einfachste gestaltet. Von *b* führt der Gummischlauch *S* in das Sammelgefäß *D*. Durch den mittleren Stutzen des eingeschliffenen Deckels dieses Gefäßes führt bis dicht über den Boden desselben das, an der Austrittsstelle von *D* seitlich ausweichende Quecksilberheberohr *H*, das, Zerbrechlichkeit zu vermeiden bei *v* durch einen Gummischlauch verbunden, hart an den nach unten gerichteten Theil des seitlichen Stutzens *u* des Barometerrohrs *B* heranreicht.

Das Barometerrohr *B* taucht mit seinem unteren, hakenförmig gebogenen Ende in den röhrenförmigen Fortsatz des Quecksilberreservoirs *A*; dieser Fortsatz ist angebracht und das Barometerrohr *B* verlängert, damit, falls einmal durch zu viel Quecksilber das Löchlein *o* in *H* verdeckt oder sonstwie verstopft würde, stets noch genug Quecksilber in *A* sich befindet um *B* bis zur Barometerhöhe damit zu füllen, so dass niemals Luft durch *B* gerissen werden kann. Oben weitet sich *B*, um das Ueberspritzen von Quecksilber zu vermeiden, noch einmal zu einer Kugel aus, welche an dem wagerecht gebogenen Röhrenfortsatz, den Dreiwegehahn $3W_1$ trägt. Der senkrecht gestellte Arm *m*, führt mittels eines dickwandigen Gummischlauches zu dem Hahn *q* und verbindet damit die beiden Theile der Pumpe. Der zweite wagerechte Arm von $3W_1$ führt über den, an dem Gestell befestigten Präcisionshahn *Pr* und den zweiten Dreiwegehahn $3W_2$, ebenfalls mittels eines dickwandigen Schlauches zu der Trockenflasche P_2O_5 , von welcher aus ein zweites Rohr zur Wasserpumpe leitet.

1) Vgl. Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unterricht, Octoberheft 1894.

Soll die Pumpe in Gebrauch genommen werden, so ist, wie bei allen anderen Pumpen auch, erste Bedingung, absolute Trockenheit des ganzen Apparates, worauf natürlich schon vor dem Beschicken mit Quecksilber Rücksicht zu nehmen ist. Deshalb wird zunächst Pumpe und Apparat durch vielfaches Entleeren mittelst der Wasserpumpe und Wiederauffüllenlassen mit einem langsamen Strome über Phosphoranhidrid geleiteter Luft getrocknet; dabei ist jedoch Bedacht zu nehmen, dass das Sammelgefäß *D* ausgeschaltet bleibt, wegen der Gefahr des Zertrümmerns durch den Luftdruck. Um aber dies Gefäß dennoch vollkommen trocken halten zu können, ist demselben der Einsatz *n* eingefügt, der ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid beschickt wird.

Das Füllen mit Quecksilber geschieht in folgender Weise: Durch den seitlichen Stutzen von *b*, wird die Flasche bis zur Ueberlaufstelle mit Quecksilber gefüllt mittels eines umgebogenen Trichters; das Gleiche geschieht mit *A* soweit, dass das Quecksilber etwa bis zur Höhe des Trägers steht. Ist das geschehen, so wird 3 W_1 so gestellt, dass die Verbindung der Pumpe über *q* mit der Wasserpumpe hergestellt ist, dagegen der ganze Hebeapparat ausgeschaltet bleibt. Es wird dann mit der Wasserpumpe soweit angesogen, bis das von *A* durch *l* nach *f* aufsteigende Quecksilber in dem Luftfang sichtbar wird. Dann wird die, um ein zu schnelles Aufsteigen zu verhindern, nur wenig geöffnete Klemme *c* ganz geschlossen und der Apparat wieder mit trockener Luft gefüllt. Die Glashüte *k i h*, die bisher geschlossen, nicht aber mit Quecksilber abgesperrt waren, werden nun so gestellt, dass von *k i* die Schlitzte, mit denen in den Stempeln communiciren; *h* wird ganz abgehoben und ein zur Spitze ausgezogener Trichter auf den Stempel gesetzt. Durch diesen Trichter werden die Luftfänge gefüllt, dabei drängt das Quecksilber die Luft zu den Stempeln hinaus, um erst in den Becher um *k* und um den in *i* überzufließen. Durch Drehung der Hüte um 180° werden dieselben nacheinander geschlossen; das übergeflossene Quecksilber dient als Sperrflüssigkeit. Ist endlich auch *l* bis zum Rand gefüllt, so wird *h* aufgedrückt und *l* oberhalb der Klemme mit breiter Hand zusammengepresst, sodass das Quecksilber durch die Schlitzte austretend in den Becher um *h* ge-

langt. Während noch die eine Hand um den Schlauch l gelegt bleibt, wird nun auch h noch um 180° gedreht; damit ist die Pumpe gefüllt und zum Gebrauch fertig. Der sich in der Beschreibung etwas verzwickte ausnehmende Vorgang des Füllens, spielt sich thatsächlich schnell und ohne Schwierigkeit ab. Stellt sich beim Arbeiten heraus, dass nicht genügend Quecksilber in der Pumpe ist, so kann durch die seitlichen Stutzen von A und b nachgefüllt werden; ist im Gegentheil etwas zuviel vorhanden, so ermöglicht der Stutzen r' an A mühelos den Ueberschuss zu entfernen.

Soll die Pumpe in Thätigkeit gesetzt werden, so wird zunächst durch geeignete Stellung von q und $3W_1$, bei welcher der Hebeapparat ausgeschaltet bleibt, mit der Wasserpumpe bis zur Wirkungsgrenze derselben vorgepumpt, während welcher Operation die Klemme bei c geschlossen bleibt. Ist das Ziel erreicht, so wird q um 180° gedreht und $3W_1$ so gestellt, dass n und der verbindende Schlauch nach q ausgeschaltet ist, dagegen nun der Hebeapparat mit der Wasserpumpe communicirt. Wird dann die Klemme c geöffnet, so strömt das Quecksilber von A durch die Luftfänge nach r über und das Pumpen beginnt. Schon bei dem Vorpumpen mit der Wasserluftpumpe machen sich in den Luftfängen durch die Verminderung des Druckes Luftbläschen bemerkbar, die sich zunächst in den Stempeln ansammeln und wie das ja gerade die Aufgabe der Luftfänge ist, im Verlaufe des Arbeitens sich noch mehren. Dieselben beeinflussen jedoch die Leistungsfähigkeit der Pumpe in keiner Weise, auch dann noch nicht, wenn die Luftfänge bis zur Hälfte mit Luft gefüllt erscheinen. Trotzdem ist es gut beim Füllen auf möglichst vollkommenes Austreiben der Luft Bedacht zu nehmen, da damit die Arbeit des Anfüllens der Luftfänge möglichst herausgeschoben wird; übrigens arbeitet eine Pumpe mit einer Füllung der Luftfänge, wenn sonst nichts dazwischen tritt, etwa vier Wochen.

Von b fließt das Quecksilber durch s nach D über, um sich dort anzusammeln. Die Wasserpumpe saugt einmal durch B das Quecksilber aus A in die Höhe und würde in H ebenfalls das Quecksilber aus T nur bis zur Barometerhöhe heben, wenn nicht am unteren Ende das kleine Löchlein o in H angebracht wäre. Durch dieses Löchlein strömen neben dem

von unten eintretenden Quecksilber, unter gewöhnlichem Druck stehende Luftbläschen in H ein, die sich entsprechend der, durch die Wasserpumpe erzielte Verdünnung ausdehnen und damit zugleich das Quecksilber heben, sodass H mit einer Reihe, in lebhafter Bewegung über und neben einander befindliche Säulen, von abwechselnd Luft und Quecksilber gefüllt ist, die in ihrer Gesammthöhe die Barometerhöhe bei Weitem überschreiten. Das gehobene Quecksilber fällt durch den Stutzen und in den erweiterten Theil von B , um sich dort, die mitgeführte verdünnte Luft in diesem evacuirten Raum abgebend, auf dem Barometer zu sammeln und von dort nach A abzufließen, dieses immer von neuem füllend. Von A gelangt das Quecksilber wie früher durch die Luftfänge, wo ihm bei k , i und h zum zweiten, dritten und vierten Male Gelegenheit gegeben wird, mitgeführte Luft an $Vacua$ abzugeben, nach r und b ; von da wieder in das Sammelgefäss D , um dann von Neuem gehoben zu werden. In diesem beständigen Kreislauf beruht das selbstthätige Arbeiten der Pumpe. Das Quecksilber *tropft* nicht etwa wie bei den andern Sprengel'schen Pumpen in das Fallrohr r hinein, sondern es fließt in starkem Strome durch die Düse, sodass in der Minute etwa 1000 cm^3 durch das Fallrohr gleiten; zu dem Heben der gleichen Menge werden etwa 8 l Luft verwendet.

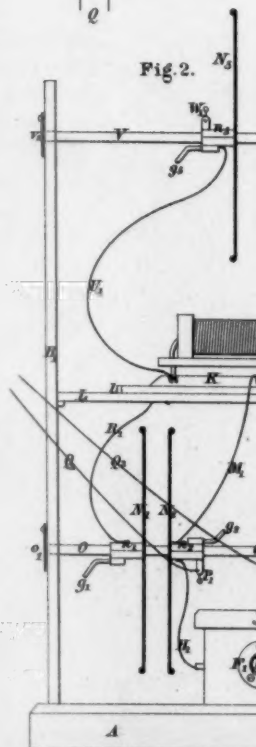
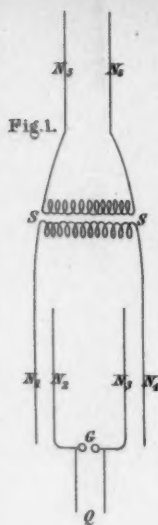
Ein grosser Vortheil der Pumpe besteht einmal in dem stetigen Wirken des überströmenden Quecksilbers. Dabei wird thatsächlich die ganze Zeit zur Arbeit des Pumpens verwendet, während bei allen Verdrängungspumpen der bei Weitem grösste Theil der Zeit, der auf das Heben und Senken des Quecksilbers verwendet wird, für das eigentliche Pumpgeschäft verloren geht und nur ein sehr beschränkter Zeittheil dem Saugen zu Gute kommt. Gerade bei grossen Verdünnungen aber, wie wir das an der Durchgangsgeschwindigkeit verdünnter Luft durch Glasröhren nachgewiesen haben, bedarf es eines nicht geringen Zeitaufwandes, den Druck auszugleichen.

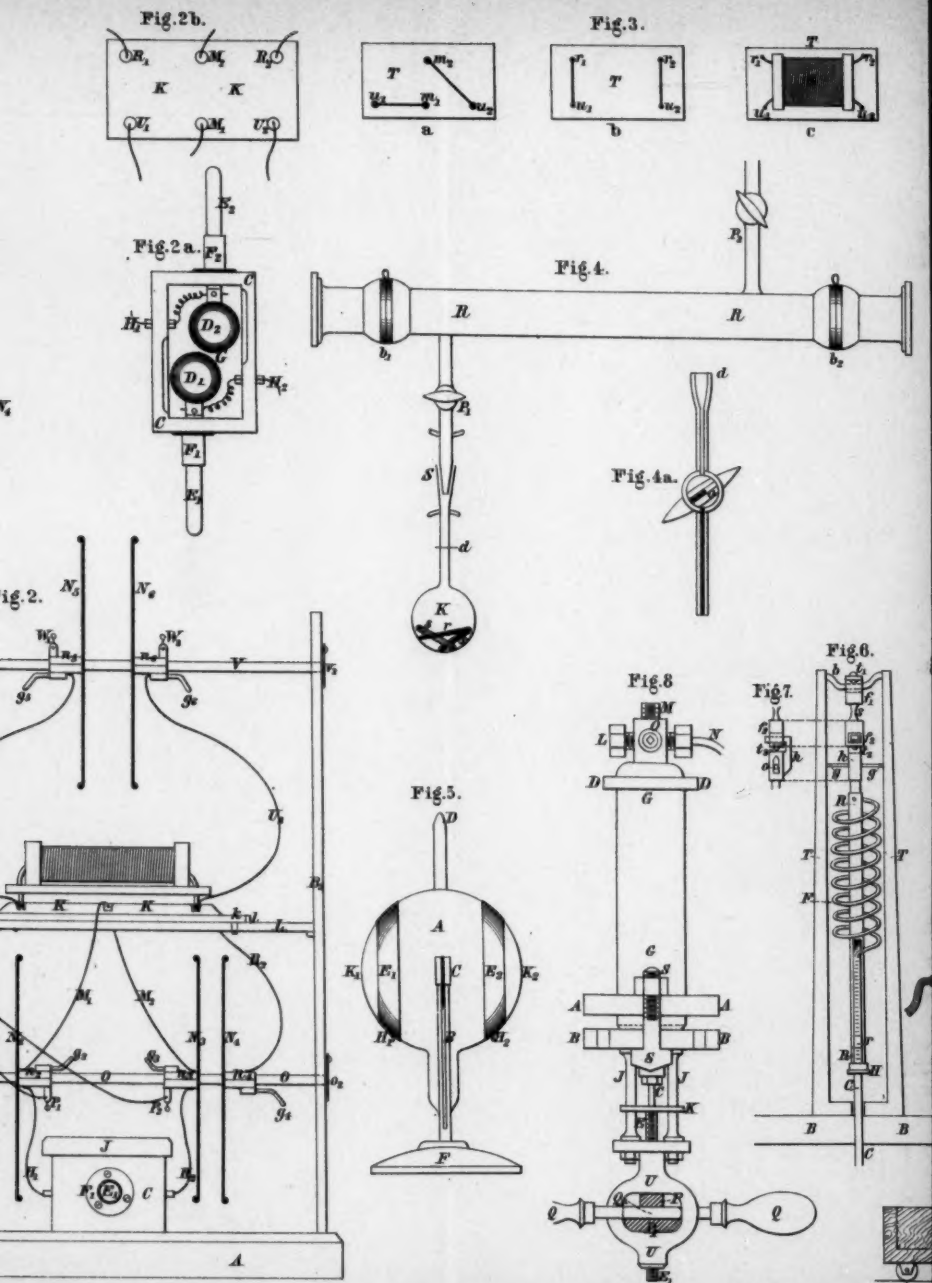
Ein weiterer Vorzug darf in der selbstthätigen Regulirung der Pumpe gesehen werden, die, hat die Arbeit einmal begonnen, keinerlei Wartung bedarf. Je mehr Quecksilber durch H gehoben wird, um so mehr muss auch nach r überströmen, d. h. ändert sich die Leistung der Wasserpumpe im Sinne

einer Steigerung, so wird auch die Quecksilberpumpe schneller arbeiten und umgekehrt. Hört die Wasserpumpe durch irgend einen Zufall ganz zu arbeiten auf, so stellt auch die Quecksilberpumpe ihre Thätigkeit ein, um sie erst mit der Wasserpumpe wieder und dann selbstthätig aufzunehmen. Ein vollkommen gleichmässiges Arbeiten ist wegen der Abhängigkeit vom Druck bekanntlich bei Wasserpumpen schwer zu erzielen, um aber ein solches bei der Quecksilberpumpe zu erreichen, ist der am Gestell angebrachte Präcisionshahn *Pr* dem Hebeapparat vorgelegt worden. Die eigenthümliche Construction desselben gestattet eine äusserst feine Einstellung und Zeiger und Theilung erlauben stets, leicht den Punkt bester Arbeitsbedingung wieder zu finden, der dann erreicht ist, wenn jeweilen das Quecksilberniveau in *A* sich fast constant erhält. Natürlich kann auch mit der Wasserpumpe regulirt werden, doch ist dieselbe bei nur wenig geöffnetem Hahn für Druckschwankungen alsdann viel empfindlicher. Um die Höhendifferenz zwischen dem Niveau des Quecksilbers in *A* und der Ueberlaufstelle, von der die Schnelligkeit des Wirkens der Pumpe bedingt ist, ohne Aenderung der Quecksilbermasse variiren zu können, ist *A* mit dem ganzen Hebeapparat auf einen leicht beweglichen Schlitten gesetzt.

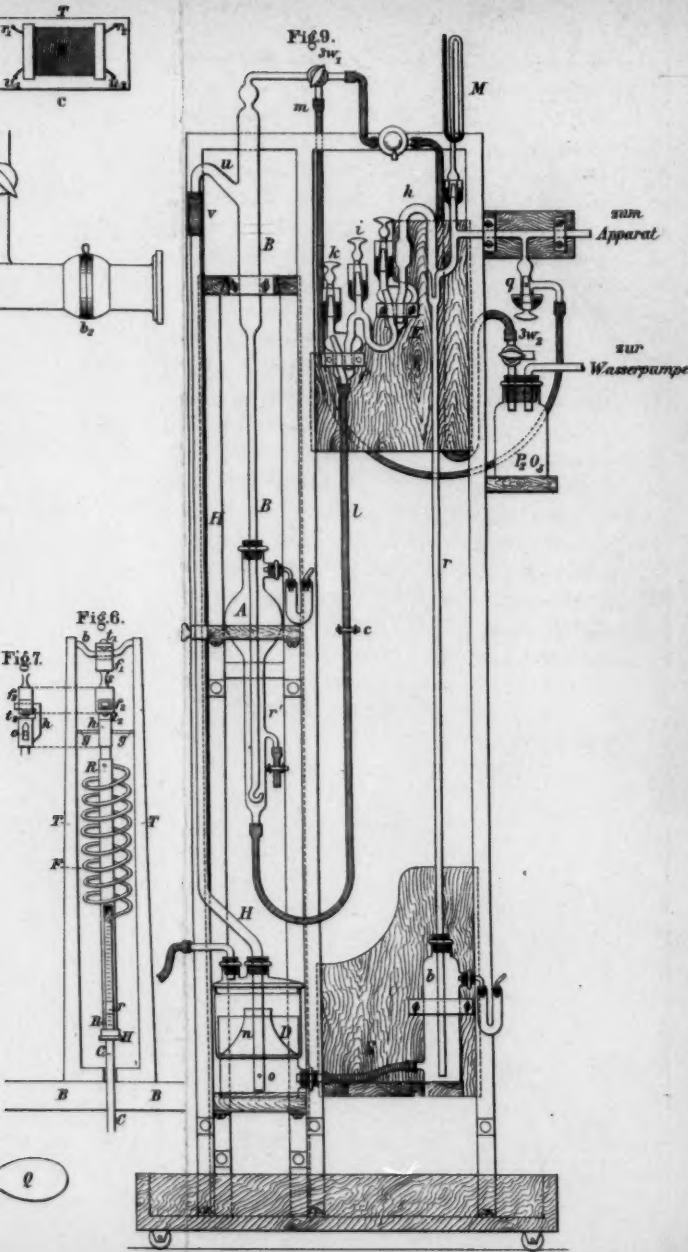
Wie schon gesagt ist der höchste Effect dieser wie jeder andern Quecksilberpumpe nur zu erreichen, wenn Pumpe und Apparat so gut wie absolut trocken sind; deshalb sind überall da, wo das Quecksilber mit der äussern Luft in Berührung kommen muss, CaCl_2 Röhren vorgelegt worden, auch ist es gut, die zum Heben des Quecksilbers benutzte Luft durch Hindurchleiten von Schwefelsäure und Ueberleiten über Phosphorsäureanhydrid, was am besten vermitteltst zweier grösserer Flaschen geschieht, zu trocknen. Zudem muss unter allen Bedingungen, soll die höchste Leistungsfähigkeit erreicht werden, dem auszupumpenden Apparat noch ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid, das gleichzeitig mit evacuirt wird, vorgelegt werden.

Unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln aber gelingt es dann, die Verdünnung, man darf fast sagen beliebig zu steigern; die von uns erreichte Maximalleistung lag unter $0,000003 \text{ mm}$, damit war die Ablesungsgrenze des Volumometers





Ebert Fig.1-5.Voigt Fig.6-8.Kahlbaum Fig.9.



Vaccum Fig. 9.

Leib. Anst. v. C. Kiro. Leipzig.